

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年1 月30 日 (30.01.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/008474 A1

- (51) 国際特許分類: C08F 293/00 (74) 共通の代表者: 鐘淵化学工業株式会社 (KANEKA CORPORATION); 〒530-8288 大阪府 大阪市北区 中之島 3 丁目 2-4 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/06656
- (22) 国際出願日: 2002 年7 月1 日 (01.07.2002) (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2001-215707 2001 年7 月16 日 (16.07.2001) JP
特願2001-230295 2001 年7 月30 日 (30.07.2001) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 鐘淵化学工業株式会社 (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒530-8288 大阪府 大阪市北区 中之島 3 丁目 2-4 Osaka (JP).
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 辻 良太郎 (TSUJI, Ryotaro) [JP/JP]; 〒566-0072 大阪府 摂津市 鳥飼西 5-1-1 鐘淵化学工業株式会社内 Osaka (JP). 日色 知樹 (HIRO, Tomoki) [JP/JP]; 〒566-0072 大阪府 摂津市 鳥飼西 5-1-1 鐘淵化学工業株式会社内 Osaka (JP).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: BLOCK COPOLYMER

(54) 発明の名称: ブロック共重合体

(57) Abstract: A block copolymer which is excellent in heat resistance, weatherability, oil resistance, flame retardancy, and cold resistance, can be economically produced, and has at least one polymer block consisting mainly of acrylonitrile or methacrylonitrile units; and a thermoplastic resin composition and elastomer composition each containing the block copolymer. The block copolymer is one obtained by the reversible addition-elimination chain transfer polymerization method in the presence of a compound having a thiocarbonylthio group.

(57) 要約:

耐熱性、耐候性、耐油性、難燃性、および耐寒性に優れ、かつ経済的に製造可能な、アクリロニトリルまたはメタクリロニトリルを主成分とする重合体ブロックを有するブロック共重合体、および該ブロック共重合体を含む熱可塑性樹脂組成物およびエラストマー組成物を提供する。該ブロック共重合体は、チオカルボニルチオ基を有する化合物の存在下に可逆的付加脱離連鎖移動重合法によって得られるブロック共重合体である。



WO 03/008474 A1

明細書

ブロック共重合体

技術分野

本発明は、ブロック共重合体に関する。より詳しくは、アクリロニトリルおよびメタクリロニトリルから選択される単量体を主成分とする重合体ブロックを有する、ブロック共重合体に関する。さらに本発明は、該ブロック共重合体を必須成分とする熱可塑性樹脂組成物、およびエラストマー組成物に関する。

背景技術

従来、アクリロニトリルやメタクリロニトリルを重合させた材料は、耐熱性、耐候性、耐油性、難燃性などに優れる材料として、広く利用されている。例えば、アクリロニトリルースチレンーアクリルゴム共重合樹脂（AAS）、アクリロニトリルーエチレンースチレン共重合樹脂（AES）、アクリロニトリルースチレン共重合樹脂（AS）、アクリロニトリルーブタジエンスチレン共重合樹脂（ABS）、アクリロニトリルー塩素化ポリエチレンースチレン樹脂（ACS）、アクリロニトリルーブタジエン共重合ゴム（NBR）、水素化ニトリルゴムなどが知られている。

しかし、これらはいずれもアクリロニトリルと他の単量体をランダム共重合、あるいはアクリロニトリルをポリマー鎖にグラフト共重合させたものである。アクリロニトリルやメタクリロニトリルを主成分とする重合体ブロックを有するブロック共重合体については、これまで、実験室レベルでの研究はあるものの、工業的に製造されてはいなかった。

一般的に、アクリロニトリル含有重合体において、アクリロニトリル含有量が高くなると、耐油性、耐摩耗性、耐熱性、および強度が向上する反面、耐寒性に劣る傾向がある。これに対し、アクリロニトリルまたはメタクリロニトリルを主成分とする重合体ブロックと、他の成分でなる柔軟な重合体ブロックとを組み合わせたブロック共重合体は、耐熱性、耐油性などの長所を保ったまま、耐寒性を

改善できると考えられる。

一般的にブロック共重合体を合成する方法としては、リビング重合法が考えられる。このようなリビング重合法としては、リビングカチオン重合法、リビングアニオン重合法、およびリビングラジカル重合法がある。これらのうち、幅広い単量体に適用可能で、水系重合にも適用可能であるという点で、リビングラジカル重合法がもっとも有用である。このようなリビングラジカル重合法としては、例えば、Junpo Heら、Polymer 2000年第41巻4573ページに記載されている、2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシ(TEMPO)ラジカルをはじめとするニトロキシルラジカルを利用する方法；Matyjaszewskiら、J. Am. Chem. Soc. 1995年第117巻5614ページに記載されている、原子移動ラジカル重合法などが知られている。しかし、ニトロキシルラジカルを利用する方法においては、スチレン以外の単量体の重合に関しては報告が少なく、アクリロニトリルを重合した例は未だ知られていない。さらに、一般的に120℃以上の重合温度を必要とするため、工業的に製造する場合には経済的でない。一方、原子移動ラジカル重合においては、触媒となる金属錯体にニトリル基が配位するため重合がうまく進行せず、さらに、重合体から金属錯体を除去するための精製工程が煩雑となり、経済的でない。また、上記のリビングラジカル重合法においては、一般的に乳化重合や懸濁重合などの水系重合が困難であるという問題がある。また、上記記載のリビングラジカル重合法においては、乳化重合や懸濁重合などの水系重合が困難な場合がある。

発明の開示

本発明は、上記従来課題を解決するものであり、その目的とするところは、耐熱性、耐候性、耐油性、難燃性、および耐寒性に優れ、かつ、経済的に製造可能な、アクリロニトリルまたはメタクリロニトリルを主成分とする重合体ブロックを有するブロック共重合体を提供することにある。本発明の他の目的は、該ブロック共重合体を含む熱可塑性樹脂組成物およびエラストマー組成物を提供

することにある。

本発明のブロック共重合体は、以下の重合体ブロック（A）、および（B）を含有するブロック共重合体であって、該ブロック共重合体が、チオカルボニルチオ基を有する化合物の存在下に可逆的付加脱離連鎖移動重合法により、重合体ブロック（A）を形成し、次いで重合体ブロック（B）を形成することによって得られるブロック共重合体である。

（A）アクリロニトリル、およびメタクリロニトリルより選択される少なくとも1種の単量体50～100重量%と、メタクリル酸エステル、スチレン、および α -メチルスチレンから選択される少なくとも1種の単量体50～0重量%とを（共）重合させて得られる重合体ブロック。

（B）アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、酢酸ビニル、スチレン、 α -メチルスチレン、ブタジエン、イソプレン、および塩化ビニルより選択される少なくとも1種の単量体を（共）重合させて得られる重合体ブロック。

また本発明のブロック共重合体は、前記重合体ブロック（A）と重合体ブロック（B）とを、チオカルボニルチオ基を有する化合物の存在下に可逆的付加脱離連鎖移動重合法により、それぞれ別々に形成した後、カップリングさせて得られるブロック共重合体であってもよい。

本発明のブロック共重合体は、種々の形態であり得る。例えば、上記重合体ブロック（A）と重合体ブロック（B）とでなるA-B型ジブロック共重合体であり得、あるいは、A-B-A型トリブロック共重合体、B-A-B型トリブロック共重合体、（A-B）_n型マルチブロック共重合体、枝分かれのあるブロック共重合体などであり得る。このような重合体に、上記以外の単量体がさらに連結した重合体、例えば、上記以外の単量体により形成されるポリマー鎖Cを有するA-B-C型などの重合体であってもよく、それらの形態については限定されない。

本発明のブロック共重合体は、チオカルボニルチオ基を有する化合物の存在下に可逆的付加脱離連鎖移動（R e v e r s i b l e A d d i t i o n - F r a

gmentation Chain Transfer: RAFT) 重合法により製造される。RAFT重合法に関しては、例えば、WO98/01478号公報、WO99/05099号公報、WO99/31144号公報、Macromolecules, 1998年, 31巻, 5559ページ、Macromolecules, 1999年, 32巻, 2071ページ、Macromolecules, 1999年, 32巻, 6977ページ、およびMacromolecules, 2000年, 33巻, 243ページなどに記載されている。

すなわち重合体ブロック (A) を形成する単量体を、チオカルボニルチオ基を有する化合物の存在下で重合させて、重合体ブロック (A) を形成する。引き続いて重合体 (B) を形成する単量体を重合させて、該重合体ブロック (A) に連結した重合体ブロック (B) を形成する。これにより、該重合体ブロック (A) と該重合体ブロック (B) とからなるブロック共重合体が得られる。この方法においては、上記チオカルボニルチオ基を有する化合物が連鎖移動剤として作用し、得られるブロック共重合体は、一分子中に一つ以上のチオカルボニルチオ基を有する。この重合体ブロック (A) と該重合体ブロック (B) とからなるブロック共重合体は、必要に応じてカップリング反応に供され、上記A-B-A型、B-A-B型などのトリブロック共重合体；(A-B)_n型のようなマルチブロック共重合体などとされる。また、重合体ブロック (A) と重合体ブロック (B) とを、チオカルボニルチオ基を有する化合物の存在下に、それぞれ別々に形成した後、カップリングさせてブロック共重合体を得ることもできる。

上記ブロック共重合体同士、または重合体ブロック (A) と (B) とを互いにカップリングさせる場合には、容易に、かつ確実にカップリングできる点で、該ブロック共重合体はその末端に官能基を有することが好ましい。本発明においては、このような官能基として、上記方法により重合体中に導入されたチオカルボニルチオ基を利用することができる。

上記チオカルボニルチオ基を有する共重合体を、カップリング反応に供するには、例えばまず、塩基、酸、および水素 - 窒素結合含有化合物から選択される少なくとも1種の化合物でなる処理剤と反応させることにより、該共重合体のチオ

カルボニルチオ基を、メルカプト基またはメルカプチド基に変換する。次にこのメルカプト基またはメルカプチド基を利用して該共重合体同士のカップリングが行なわれ、上記所望の形態のブロック共重合体を得られる。

重合体ブロック（A）は、アクリロニトリル、およびメタクリロニトリルより選択される少なくとも1種の単量体50～100重量%と、メタクリル酸エステル、スチレン、および α -メチルスチレンから選択される少なくとも1種の単量体50～0重量%とを（共）重合させて得られる重合体ブロックである。

上記重合体ブロック（A）としては、得られるブロック共重合体が耐油性および難燃性に優れる点で、アクリロニトリルおよびメタクリロニトリルから選択される少なくとも1種の単量体80～100重量%と、メタクリル酸エステル、スチレン、および α -メチルスチレンから選択される少なくとも1種の単量体20～0重量%とを重合させたものが好ましく、アクリロニトリルおよびメタクリロニトリルから選択される少なくとも1種の単量体を100重量%重合させたものがより好ましい。アクリロニトリルとメタクリロニトリルの使用量に関しては、入手性、価格の点で、アクリロニトリルを50重量%以上重合させたものが好ましく、アクリロニトリルを80重量%以上重合させたものがより好ましく、アクリロニトリルを100重量%重合させたものがさらに好ましい。

上記重合体ブロック（A）は、得られるブロック共重合体の強度および加工性の点で、ゲル浸透クロマトグラフィー分析で求めた分子量分布が、1.8以下であることが好ましく、1.5以下であることがより好ましい。本発明において、分子量分布とは、ゲル浸透クロマトグラフィー分析で求められる重量平均分子量（ M_w ）と数平均分子量（ M_n ）の比（ M_w/M_n ）で示される値である。

該重合体ブロック（A）は、得られるブロック共重合体の強度および加工性の点で、ゲル浸透クロマトグラフィー分析で求めた数平均分子量が1000～500000の範囲にあることが好ましく、3000～1000000の範囲にあることがより好ましい。

該重合体ブロック（A）は、得られるブロック共重合体が耐熱性および強度に優れる点で、ガラス転移温度が50℃以上であることが好ましく、80℃以上で

あることがより好ましい。ただし、本発明においてガラス転移温度 (T_g) は、次式により決定されるものとする：

$$(1/T_g) = (W_1/T_{g1}) + (W_2/T_{g2}) + \dots + (W_m/T_{gm})$$

(式中、 T_{g1} 、 T_{g2} 、 \dots 、 T_{gm} は重合に供する単量体それぞれを単独重合させた場合のガラス転移温度を示し； W_1 、 W_2 、 \dots 、 W_m は重合に供する単量体成分の重合体ブロック中における重量分率を示し； $W_1 + W_2 + \dots + W_m = 1$ を満たす)。なお、上記式は一般にF o x式として知られているものである。上記F o x式における各単独重合体のガラス転移温度 (T_{g1} 、 T_{g2} 、 \dots 、 T_{gm}) は、例えばP o l y m e r H a n d b o o k T h i r d E d i t i o n (W i l e y - I n t e r s c i e n c e、1989) 記載の値を用いればよい。

該重合体ブロック (A) を構成する単量体のうち、メタクリル酸エステル、スチレン、および α -メチルスチレンから選択される少なくとも1種の単量体は、得られるブロック共重合体が耐油性、耐候性、耐熱性に優れる点で、メタクリル酸エステルが好ましい。このようなメタクリル酸エステルとしては、メタクリル酸のアルキルエステル、アリールエステル、アラルキルエステルなどがあるが、これらに限定されない。メタクリル酸エステルとしては、例えば次の化合物が挙げられるが、それに限定されない：メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸t-ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸トリデシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸テトラヒドロフルフリル、ジメタクリル酸エチレングリコール、ジメタクリル酸トリエチレングリコール、ジメタクリル酸テトラエチレングリコール、ジメタクリル酸1,3-ブチレングリコール、トリメタクリル酸トリメチロールプロパン、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸ペンチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸ヘプチル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ノニル、メタクリル酸デシル、メタク

リル酸ドデシル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸トルイル、メタクリル酸イソボルニル、メタクリル酸2-メトキシエチル、メタクリル酸3-メトキシブチル、メタクリル酸2-アミノエチル、2-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、2-メタクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン、メタクリル酸トリフルオロメチル、メタクリル酸ペンタフルオロエチル、メタクリル酸2-アミノエチル、メタクリル酸2-(N,N-ジメチルアミノ)エチル、メタクリル酸3-アミノプロピル、メタクリル酸3-(N,N-ジエチルアミノ)プロピル、メタクリル酸2,2,2-トリフルオロエチルなど。これらは単独で用いてもよく、複数を組み合わせて用いてもよい。これらのメタクリル酸エステルのうち、得られる共重合体が耐熱性、耐候性、耐油性、および強度に優れる点で、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-ブチルなどの、炭素数4以下のアルコールのメタクリル酸エステルが好ましく、メタクリル酸メチルが特に好ましい。

上記の他、官能基を有するメタクリル酸エステルを添加し、得られたブロック共重合体を成形する場合に該官能基を利用して架橋反応を行なうことが可能である。このことにより、強度、圧縮永久歪に優れた成形体得られる。また、官能基を利用して、各種樹脂やゴムなどとの相容性に優れた成形体を得ることもできる。このような官能基としては、ヒドロキシル基、アミノ基、エポキシ基、カルボキシル基、架橋性シリル基などが挙げられるが、これらに限定されない。このような官能基を有するメタクリル酸エステルとしては、例えば、次の化合物が挙げられるが、これらに限定されない：メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシプロピルなどのヒドロキシル基含有メタクリル酸エステル；メタクリル酸2-アミノエチル、メタクリル酸3-アミノプロピルなどのアミノ基含有メタクリル酸エステル；メタクリル酸グリシジルなどのエポキシ基含有メタクリル酸エステル；3-メタクリロイルオキシプロパノイックアシッド、4-メタクリロイルオキシ安息香酸などのカルボキシル基含有メタクリル酸エステル；2-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、2-メタクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシランなどの架橋性シリル基含有メタクリ

ル酸エステルなど。あるいは、単量体を重合した後、加水分解することによりカルボキシル基を導入してもよい。これらは単独で用いてもよく、複数を組み合わせて用いてもよい。これらの官能基を有するメタクリル酸エステルの含有割合が高すぎると、ブロック共重合体を成形して架橋させた場合に脆くなる場合がある。そのため、官能基を有するメタクリル酸エステルの含有量は、重合体ブロック(A)中に10重量%未満であることが好ましく、5重量%未満であることがより好ましい。ただし、各種樹脂やゴムなどとの相容性改善を目的として官能基を導入する場合には、この限りではない。

本発明のブロック共重合体中の重合体ブロック(B)を構成する単量体は、上述のように、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、酢酸ビニル、スチレン、 α -メチルスチレン、ブタジエン、イソプレン、および塩化ビニルより選択される少なくとも1種の単量体である。これらの単量体は単独で使用してもよく、複数を組み合わせて使用してもよい。また、重合後、酢酸ビニル部分をけん化したり、ブタジエン部分やイソプレン部分に水素添加したり、ブタジエン部分、イソプレン部分、または塩化ビニル部分を塩素化してもよい。

上記重合体ブロック(B)を構成する単量体のうちアクリル酸エステルとしては、アクリル酸のアルキルエステル、アリールエステル、アラルキルエステルなどがあるがこれらに限定されない。アクリル酸エステルとしては、例えば次の化合物が挙げられるが、これらに限定されない：アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸デシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸フェニル、アクリル酸トルイル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸イソボルニル、アクリル酸2-メトキシエチル、アクリル酸3-メトキシブチル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸グリシジル、2-アクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン、2-アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、アクリル

酸トリフルオロメチル、アクリル酸ペンタフルオロエチル、アクリル酸 2, 2, 2-トリフルオロエチル、アクリル酸 3-ジメチルアミノエチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸 4-ヒドロキシブチル、アクリル酸 t-ブチル、アルキル変性ジペンタエリスリトールのアクリレート、エチレンオキサイド変性ビスフェノール A ジアクリレート、アクリル酸カルビトール、 ϵ -カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールのアクリレート、カプロラクトン変性テトラヒドロフルフリルアクリレート、カプロラクトン変性ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールエステルジアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、アクリル酸テトラエチレングリコール、アクリル酸テトラヒドロフルフリル、アクリル酸トリプロピレングリコール、トリメチロールプロパンエトキシトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールヒドロキシピバリン酸エステルジアクリレート、アクリル酸 1, 9-ノナンジオール、アクリル酸 1, 4-ブタンジオール、2-プロペノイックアシッド〔2-〔1, 1-ジメチル-2-〔(1-オキソ-2-プロペニル) オキシ〕エチル〕-5-エチル-1, 3-ジオキサ-5-イル〕メチルエステル、アクリル酸 1, 6-ヘキサジオール、ペンタエリスリトールトリアクリレート、2-アクリロイルオキシプロピルヒドロジェンフタレート、3-メトキシアクリル酸メチル、アクリル酸 2-アミノエチル、アクリル酸 2-(N, N-ジメチルアミノ)エチル、アクリル酸 3-アミノプロピル、アクリル酸 3-(N, N-ジエチルアミノ)プロピル、アクリル酸アリルなど。

上記重合体ブロック (B) を構成する単量体のうちメタクリル酸エステルとしては特に限定されず、例えば、重合体ブロック (A) の説明において上述したメタクリル酸エステルを挙げることができる。

上記重合体ブロック (B) を構成する単量体のうち、耐熱性および耐候性の点では、アクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステルが好ましく；柔軟性の点ではアクリル酸エステルがより好ましく；入手性および価格の点でアクリル酸エ

チル、アクリル酸 *n*-プロピル、アクリル酸 *n*-ブチル、アクリル酸 *t*-ブチルなどの、炭素数 4 以下のアルコールのアクリル酸エステルが特に好ましい。本発明のブロック共重合体を繊維として使用する場合には、風合い、表面性、難燃性の点で塩化ビニルを使用することが好ましい。本発明のブロック共重合体をポリエステル樹脂やポリカーボネート樹脂などの極性樹脂の改質剤として使用する場合には、次の単量体を用いることが好ましい：アクリル酸、メタクリル酸、ヒドロキシル基含有アクリル酸エステル、ヒドロキシル基含有メタクリル酸エステル、アミノ基含有アクリル酸エステル、アミノ基含有メタクリル酸エステル、カルボキシル基含有アクリル酸エステル、カルボキシル基含有メタクリル酸エステル、エポキシ基含有アクリル酸エステル、エポキシ基含有メタクリル酸エステル、シリル基含有アクリル酸エステル、シリル基含有メタクリル酸エステルなどの、官能基含有アクリル酸エステル、または官能基含有メタクリル酸エステル。

上記重合体ブロック (B) を構成する単量体は、次のような基準で選択することが好ましい。例えば、得られる共重合体が柔軟性、耐寒性に優れる点で、単量体のみを重合させたときに得られる重合体のガラス転移温度が 30℃以下であることが好ましく、0℃以下であることがより好ましい。重合体ブロック (B) のガラス転移温度は、重合体ブロック (A) と同様、Fox 式を適用して決定する。

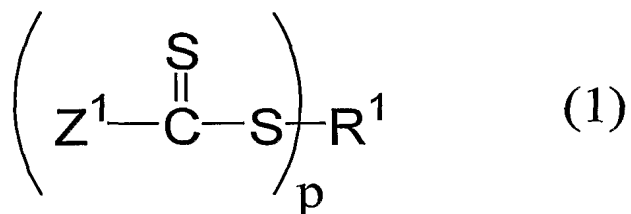
上記重合体ブロック (B) は、得られるブロック共重合体の強度および加工性の点で、上記重合体ブロック (B) を構成する単量体のみを重合させたときに得られる重合体のゲル浸透クロマトグラフィー分析で求めた分子量分布が、1.8 以下であることが好ましく、1.5 以下であることがより好ましい。

さらに柔軟性、エラストマー弾性の点で、上記重合体ブロック (B) を構成する単量体のみを重合させたときに得られる重合体のゲル浸透クロマトグラフィー分析で求めた数平均分子量が 1000～1000000 の範囲にあることが好ましく、3000～500000 の範囲にあることがより好ましく、5000～200000 の範囲にあることが特に好ましい。

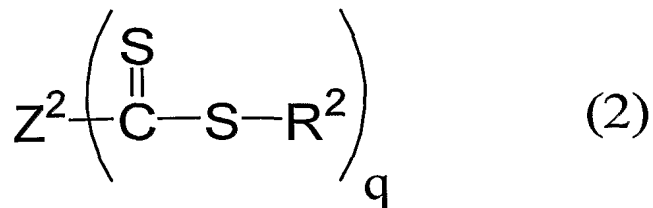
本発明のブロック共重合体は、上記のように、重合体ブロック (A) を形成した後、重合体ブロック (B) を形成させて、さらにはそれらをカップリングさせ

て得られる。あるいは重合体ブロック（A）と重合体ブロック（B）を別々に形成させた後、カップリングして得られる。加工性、および樹脂やゴムなどと混合する場合の相容性に優れる点で、該ブロック共重合体の分子量分布は、ゲル浸透クロマトグラフィー分析により得られる値が、1.8以下であることが好ましく、1.6以下であることがより好ましい。

上記ラジカル重合を行なう際に、連鎖移動剤として用いられるチオカルボニルチオ基を有する化合物としては、下記の一般式（1）および（2）で示される化合物からなる群より選択される少なくとも1種である：



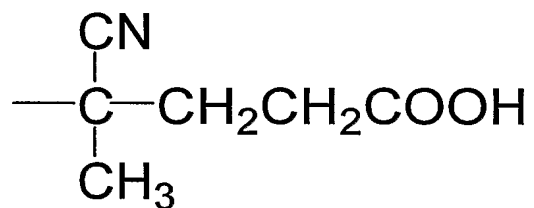
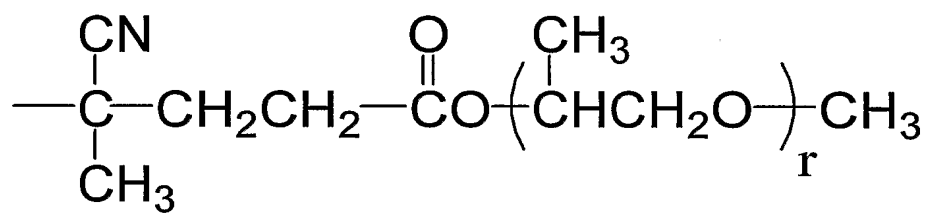
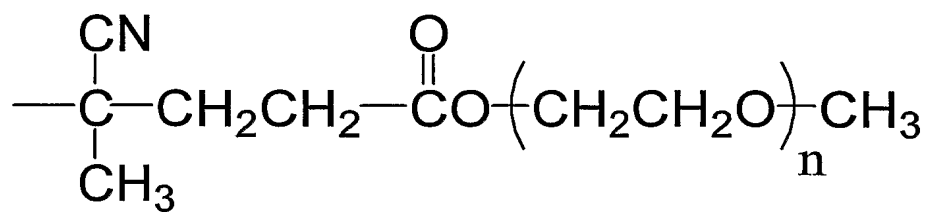
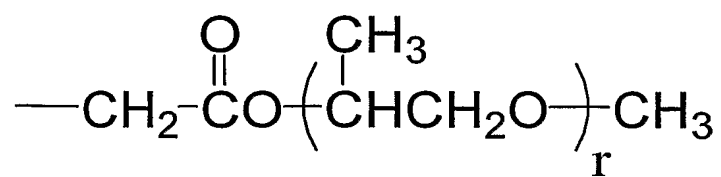
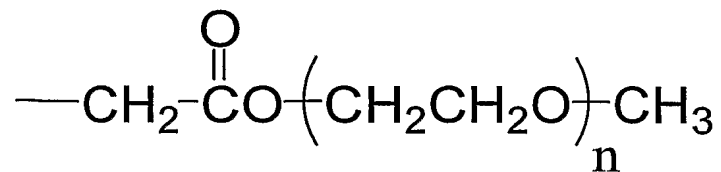
（式中、 R^1 は炭素数1以上のp価の有機基であり、該p価の有機基は、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、ハロゲン原子、ケイ素原子、リン原子、および金属原子のうちの少なくともひとつを含んでいてもよく、高分子量体であってもよく； Z^1 は水素原子、ハロゲン原子、または炭素数1以上の1価の有機基であり、該1価の有機基は、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、ハロゲン原子、ケイ素原子、およびリン原子のうちの少なくともひとつを含んでいてもよく、高分子量体であってもよく； Z^1 が複数個存在する場合には、それらは互いに同一でもよく、異なってもよく；そしてpは1以上の整数である）、および



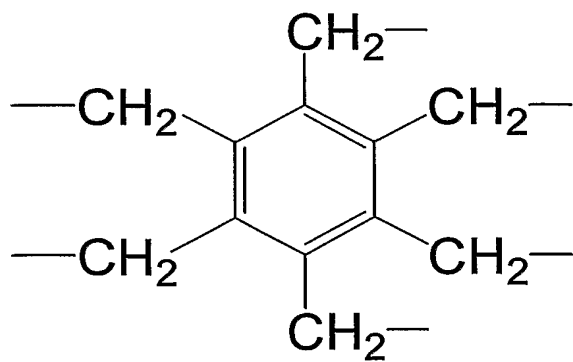
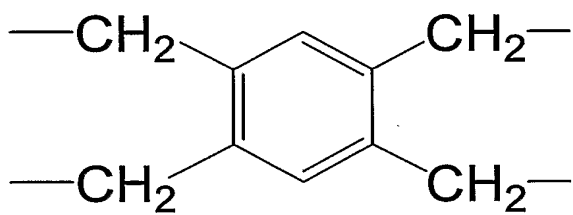
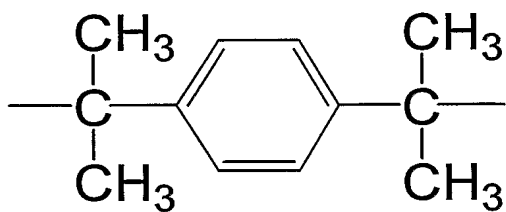
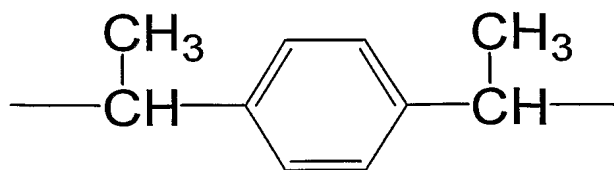
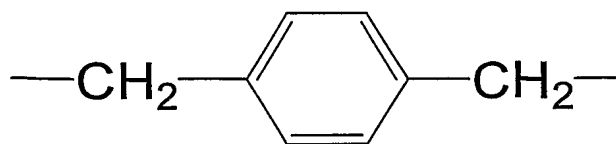
（式中、 R^2 は炭素数1以上の1価の有機基であり、該1価の有機基は、窒素原

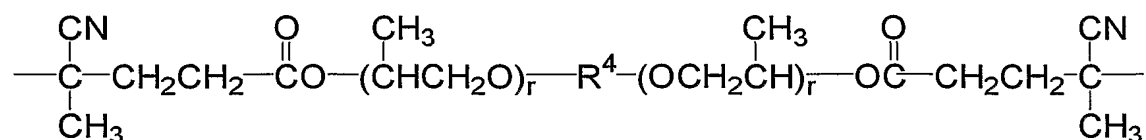
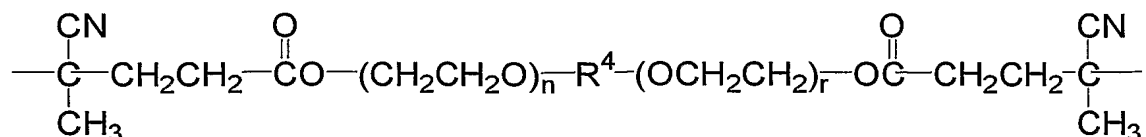
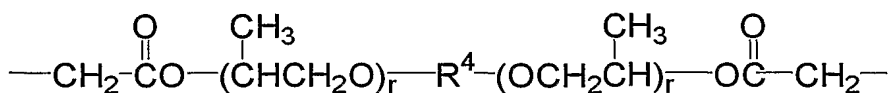
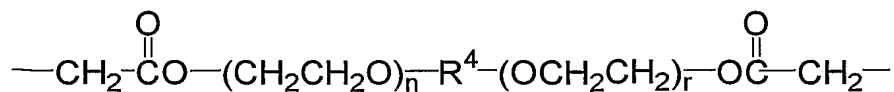
子、酸素原子、硫黄原子、ハロゲン原子、ケイ素原子、リン原子、および金属原子のうちの少なくともひとつを含んでいてもよく、高分子量体であってもよく； Z^2 は酸素原子（ $q = 2$ の場合）、硫黄原子（ $q = 2$ の場合）、窒素原子（ $q = 3$ の場合）、または炭素数1以上の q 価の有機基であり、該 q 価の有機基は、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、ハロゲン原子、ケイ素原子、およびリン原子のうちの少なくともひとつを含んでいてもよく、高分子量体であってもよく；2以上の R^2 は互いに同一でもよく、異なってもよく；そして q は2以上の整数である）。

上記チオカルボニルチオ構造を有する化合物（1）の R^1 は特に限定されない。化合物の入手性の点で、好ましくは、 R^1 の炭素数は、1～20であり、そして p は6以下である。 R^1 の例としては、アルキル基、置換アルキル基、アラルキル基、置換アラルキル基、2価以上の脂肪族炭化水素基、2価以上の芳香族炭化水素基、芳香環を有する2価以上の脂肪族炭化水素基、脂肪族基を有する2価以上の芳香族炭化水素基、ヘテロ原子を含む2価以上の脂肪族炭化水素基、ヘテロ原子を含む2価以上の芳香族置換炭化水素基などがある。化合物の入手性および重合活性の点で、次の基が好ましい：ベンジル基、1-フェニルエチル基、2-（2-フェニルプロピル）基、1-アセトキシエチル基、1-（4-メトキシフェニル）エチル基、エトキシカルボニルメチル基、2-（2-エトキシカルボニルプロピル）基、2-（2-シアノプロピル）基、*t*-ブチル基、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル基、2-（2-（*p*-クロロフェニル）プロピル）基、ビニルベンジル基、*t*-ブチルスルフィド基、2-カルボキシエチル基、カルボキシメチル基、シアノメチル基、1-シアノエチル基、2-（2-シアノブチル）基、および次式で示される有機基：

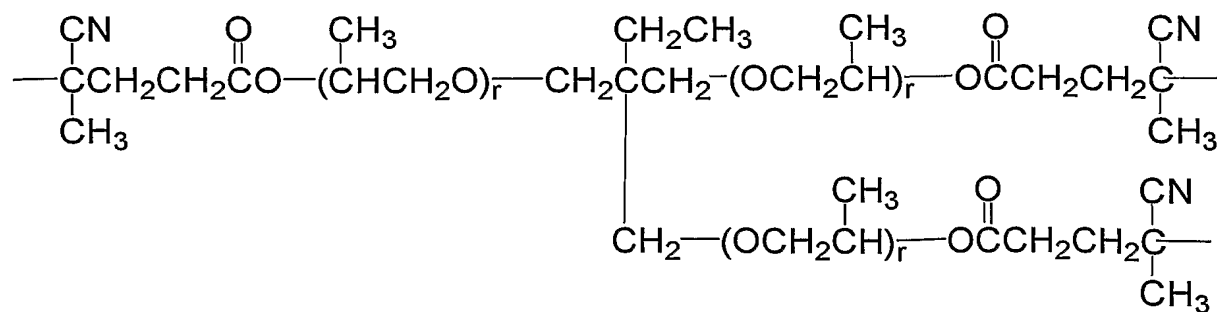
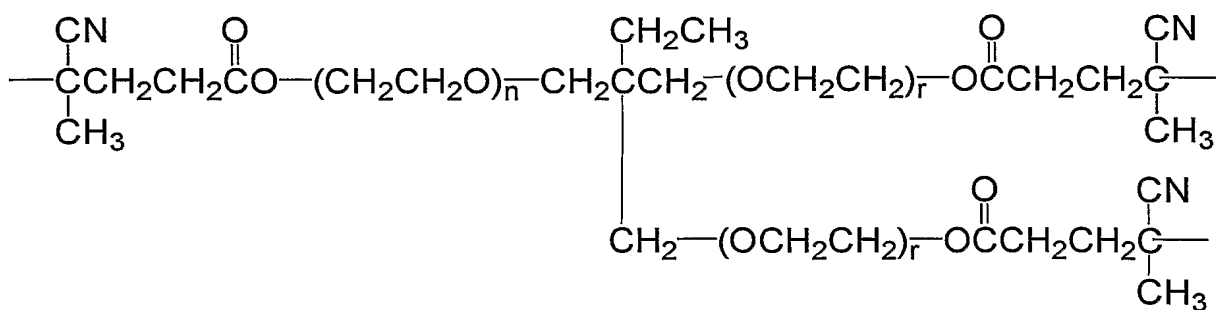


(式中、nは1以上の整数であり、rは0以上の整数である)





(式中、 R^4 は炭素数1以上の2価の有機基であり、 n は1以上の整数であり、 r は0以上の整数であり、 r は互いに同一でもよく、異なってもよい)

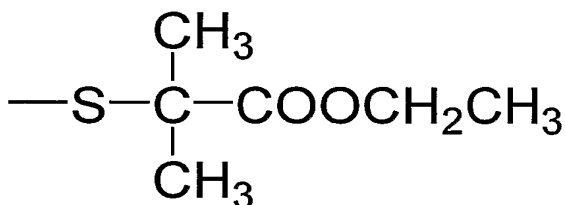
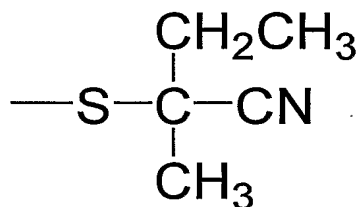
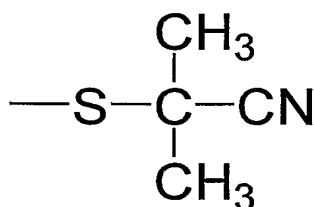
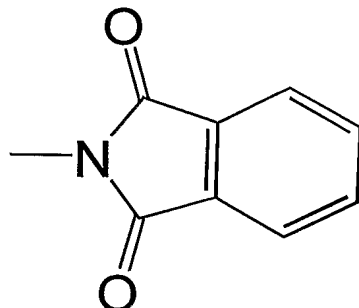
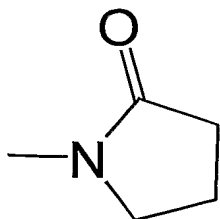
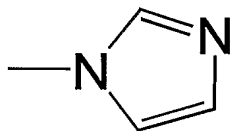
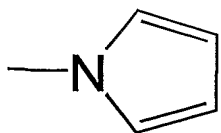


(式中、 n は1以上の整数であり、 r は0以上の整数である。 r は互いに同一で

もよく異なっているもよい)。

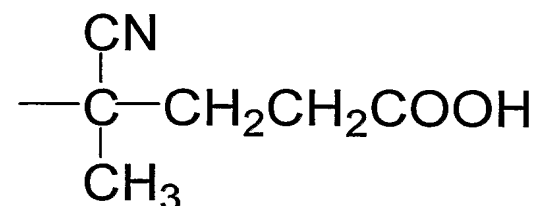
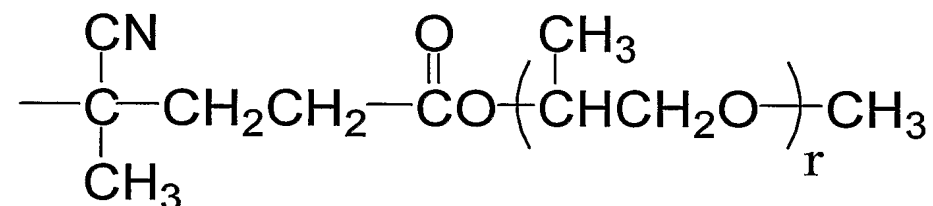
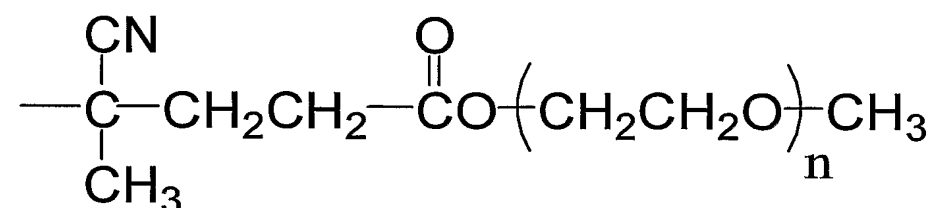
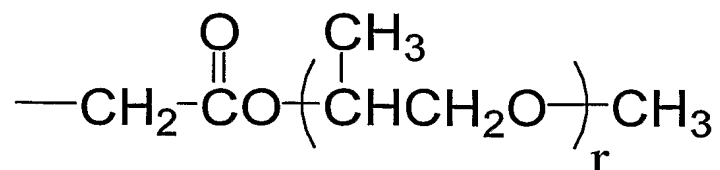
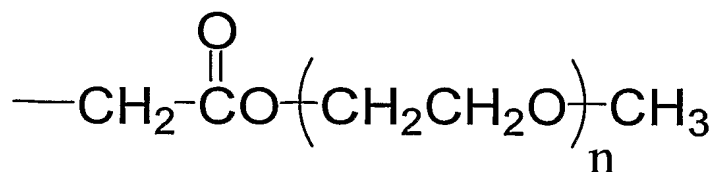
上記式中の n および r は、化合物の入手性の点で、好ましくは 500 以下である。 R^4 の炭素数は、好ましくは 1 ~ 20 である。 R^4 の構造としては、例えば、 $-(CH_2)_n-$ (n は 1 以上の整数)、 $-C_6H_4-$ 、 $-CH_2-C_6H_4-CH_2-$ などを挙げることができるが、これらに限定されない。

上記チオカルボニルチオ構造を有する化合物 (1) の Z^1 は特に限定されない。化合物の入手性および重合活性の点で、 Z^1 が有機基である場合に、その炭素数は、好ましくは 1 ~ 20 である。 Z^1 の例としては、アルキル基、置換アルキル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アリール基、置換アリール基、アラルキル基、置換アラルキル基、複素環基、 N -アリール- N -アルキルアミノ基、 N , N -ジアリールアミノ基、 N , N -ジアルキルアミノ基、チオアルキル基、ジアルキルホスフィニル基などがある。化合物の入手性の点で、次の基が好ましい：フェニル基、メチル基、エチル基、ベンジル基、4-クロロフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、ジエトキシホスフィニル基、 n -ブチル基、 t -ブチル基、メトキシ基、エトキシ基、チオメチル基 (メチルスルフィド)、フェソキシ基、チオフェニル基 (フェニルスルフィド)、 N , N -ジメチルアミノ基、 N , N -ジエチルアミノ基、 N -フェニル- N -メチルアミノ基、 N -フェニル- N -エチルアミノ基、チオベンジル基 (ベンジルスルフィド)、ペンタフルオロフェノキシ基、および次式で示される有機基。



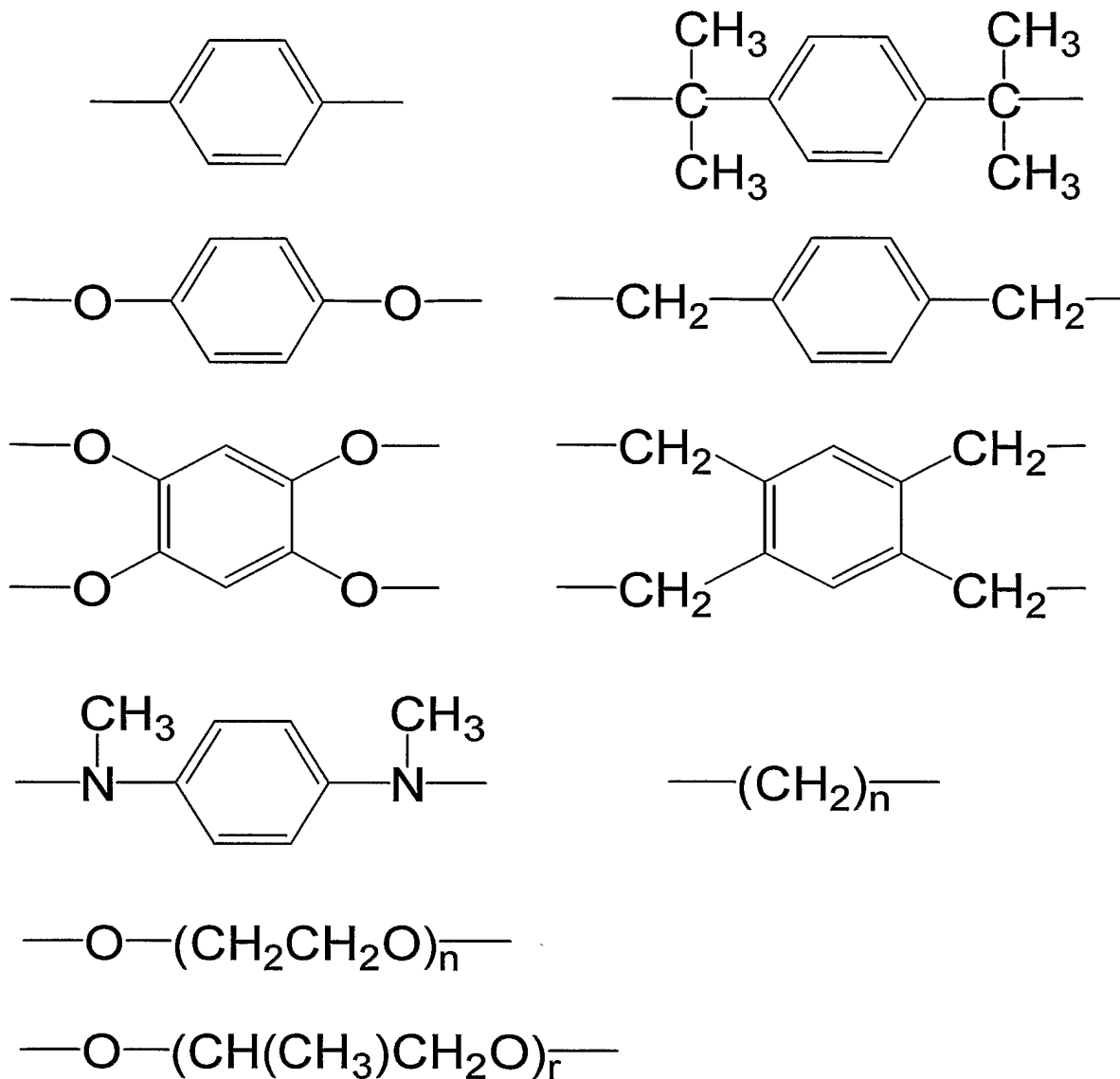
上記チオカルボニルチオ構造を有する化合物(2)の R^2 は特に限定されない。化合物の入手性および重合活性の点で、好ましくは、 R^2 の炭素数は、1～20である。 R^2 の例としては、アルキル基、置換アルキル基、アラルキル基、置換アラルキル基などがある。化合物の入手性の点で、次の基が好ましい：ベンジル基、1-フェニルエチル基、2-(2-フェニルプロピル)基、1-アセトキシエチル基、1-(4-メトキシフェニル)エチル基、エトキシカルボニルメチル基、2-(2-エトキシカルボニルプロピル)基、2-(2-シアノプロピル)基、t-ブチル基、1,1,3,3-テトラメチルブチル基、2-(2-(p-クロロフェニル)プロピル)基、ビニルベンジル基、t-ブチルスルフィド基、2-カルボキシルエチル基、カルボキシルメチル基、シアノメチル基、1-シア

ノエチル基、2-(2-シアノブチル)基、および次式で示される有機基：



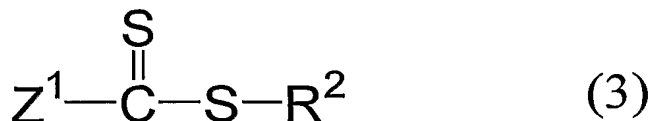
(式中、nは1以上の整数であり、rは0以上の整数である)。上記式中のnおよびrは、化合物の入手性の点で、好ましくは500以下である。

上記チオカルボニルチオ構造を有する化合物(2)のZ²は特に限定されない。化合物の入手性および重合活性の点で、Z²が有機基である場合に、その炭素数は、好ましくは1～20であり、qは6以下である。Z²の例としては2価以上の脂肪族炭化水素基、2価以上の芳香族炭化水素基、芳香環を有する2価以上の脂肪族炭化水素基、脂肪族基を有する2価以上の芳香族炭化水素基、ヘテロ原子を含む2価以上の脂肪族炭化水素基、ヘテロ原子を含む2価以上の芳香族置換炭化水素基などがある。化合物の入手性の点で、次式：



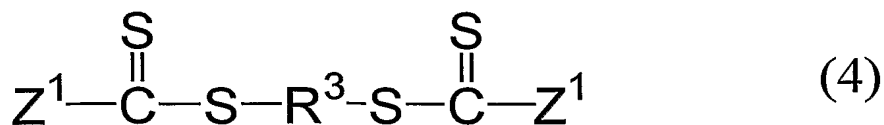
(式中、 n は 1 以上の整数であり、 r は 0 以上の整数である) で示される構造が好ましい。上記式中の n および r は、化合物の入手性の点で、好ましくは 500 以下である。

本発明で使用するチオカルボニルチオ基を有する化合物のうち、入手性、および A-B 型ジブロック共重合体を容易に合成できる点で、一般式 (3) で示される化合物が好ましい：



(式中、 R^2 は炭素数1以上の1価の有機基であり、該1価の有機基は、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、ハロゲン原子、ケイ素原子、リン原子、および金属原子のうちの少なくともひとつを含んでいてもよく、高分子量体であってもよく； Z^1 は水素原子、ハロゲン原子、または炭素数1以上の1価の有機基であり、該1価の有機基は、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、ハロゲン原子、ケイ素原子、およびリン原子のうちの少なくともひとつを含んでいてもよく、高分子量体であってもよい)。化合物の入手性および重合活性の点で、好ましくは、 R^2 の炭素数は、1～20である。式中の R^2 および Z^1 の構造の具体例については、各々一般式(2)における R^2 および一般式(1)における Z^1 で説明したとおりである。

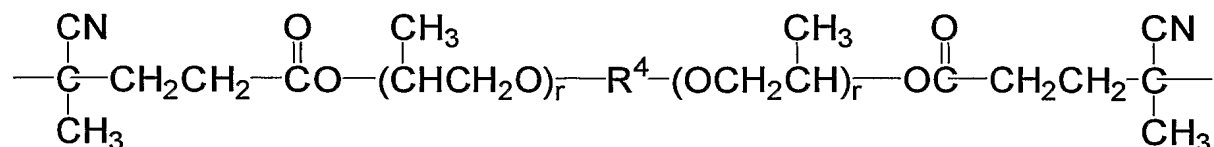
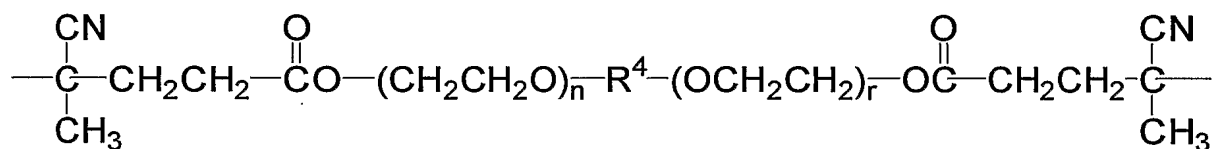
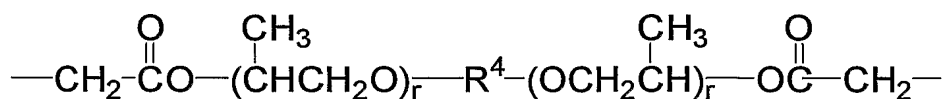
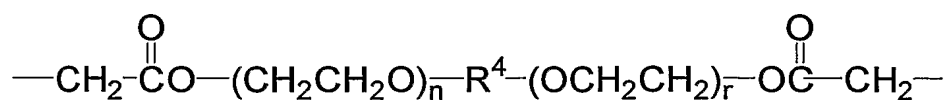
本発明において、重合体ブロック(A)と(B)とをそれぞれ別々に合成した後に両者をカップリングしてA-B-A型トリブロック共重合体とする場合には、容易に製造できる点で、重合体ブロック(A)を調製する際に、チオカルボニルチオ基を有する化合物として、上記一般式(3)で示される化合物を用い；重合体ブロック(B)を調製する際に、チオカルボニルチオ基を有する化合物として、下記一般式(4)で示される化合物を用いることが好ましい：



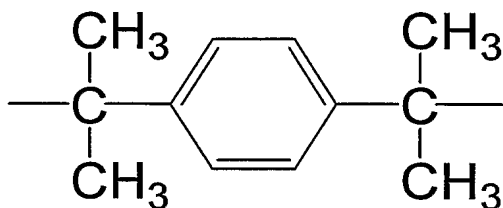
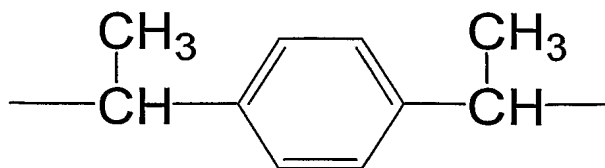
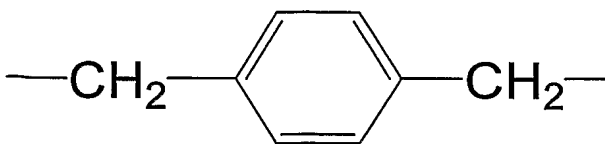
(式中、 R^3 は炭素数1以上の2価の有機基であり、該2価の有機基は、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、ハロゲン原子、ケイ素原子、リン原子、および金属原子のうちの少なくともひとつを含んでいてもよく、高分子量体であってもよく； Z^1 は水素原子、ハロゲン原子、または炭素数1以上の1価の有機基であり、該1価の有機基は、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、ハロゲン原子、ケイ素原子、

およびリン原子のうちの少なくともひとつを含んでいてもよく、高分子量体であってもよく、2個の Z^1 は互いに同一でもよく、異なってもよい)。式中の Z^1 の構造の具体例については、一般式(1)における Z^1 で説明したとおりである。

上記チオカルボニルチオ基を有する化合物(4)の R^3 の炭素数は好ましくは1~20である。 R^3 は特に限定されないが、入手性、および重合活性の点で、次式で示される構造が好ましい。

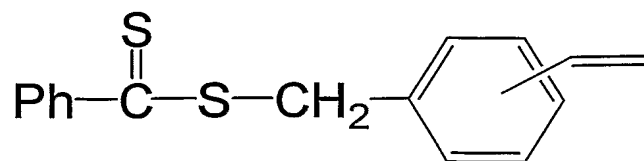
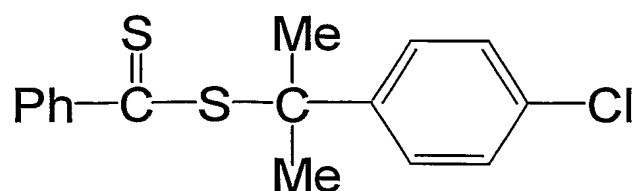
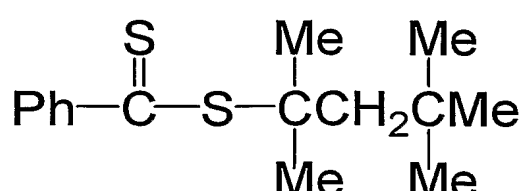
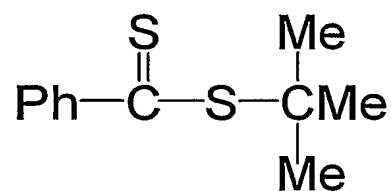
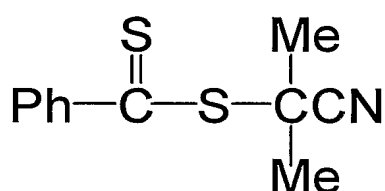
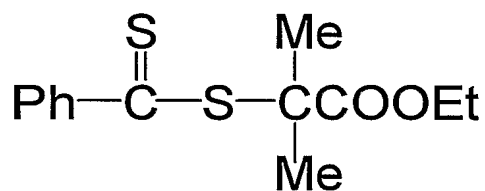
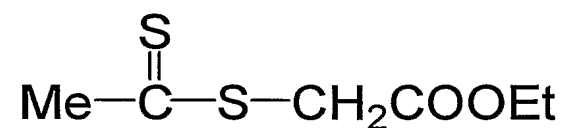
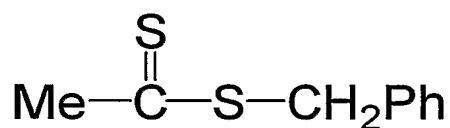
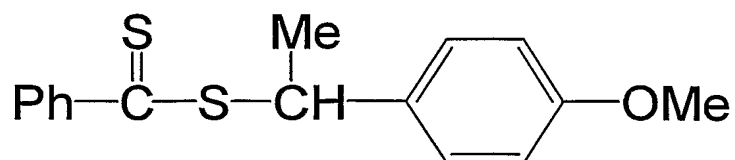
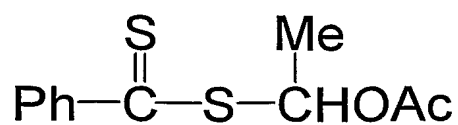
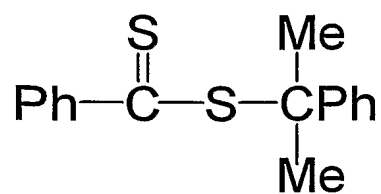
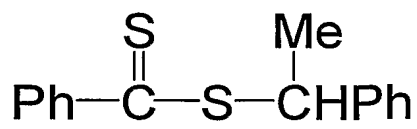
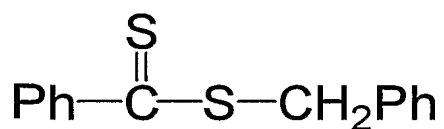


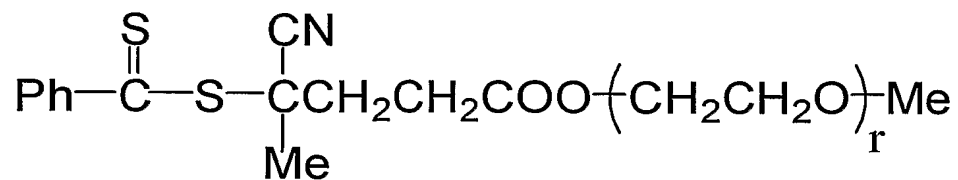
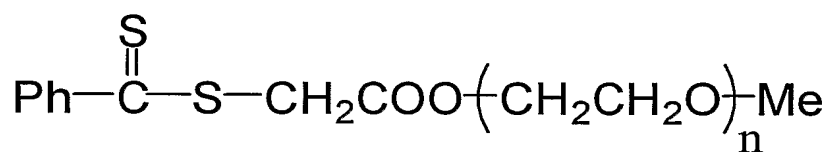
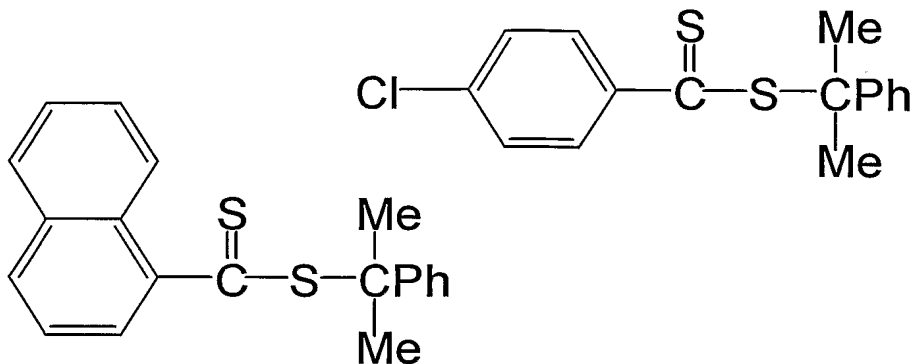
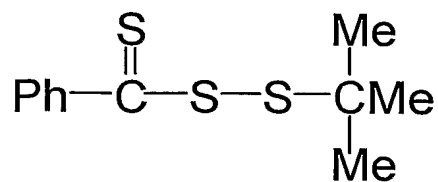
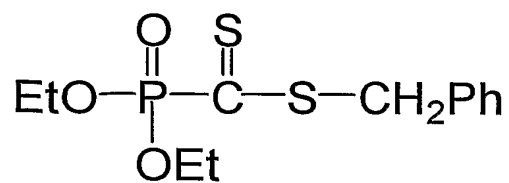
(式中、 R^4 は炭素数1以上の2価の有機基であり、 n は1以上の整数であり、 r は0以上の整数であり、 r は互いに同一でもよく、異なってもよい) および

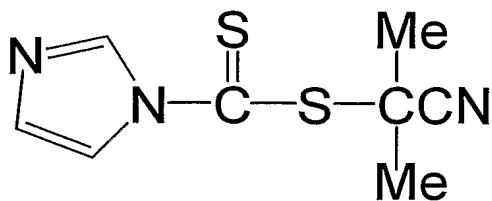
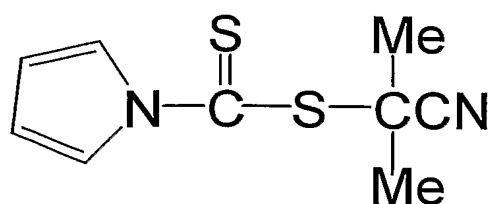
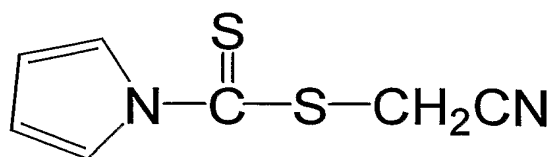
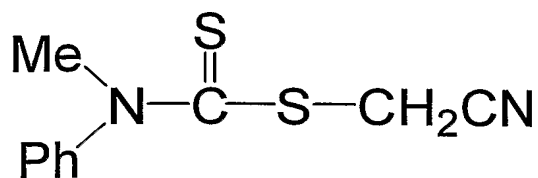
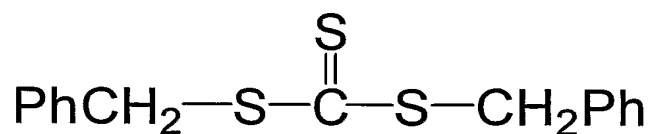
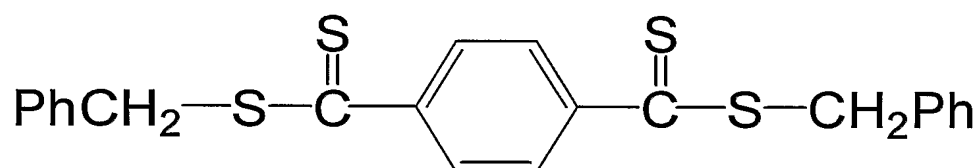
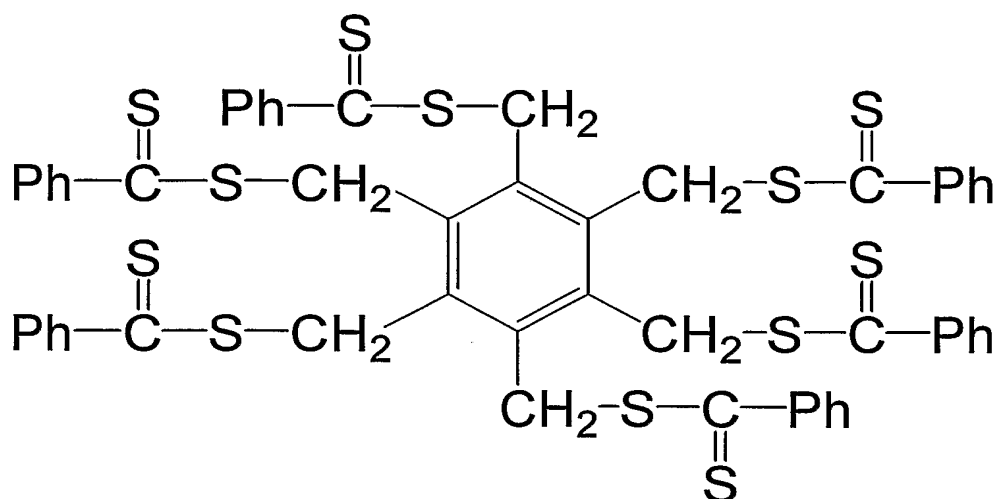
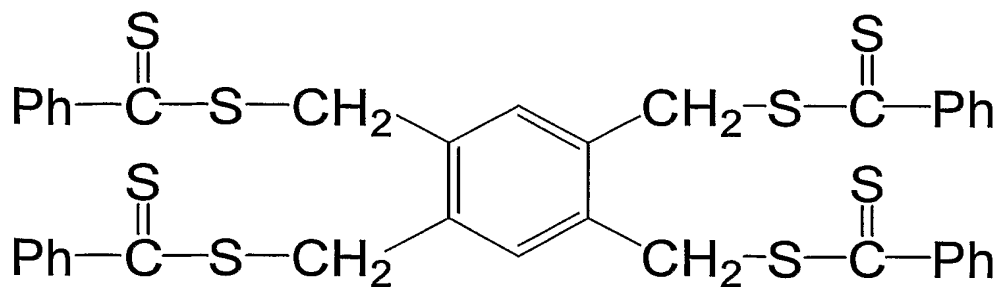


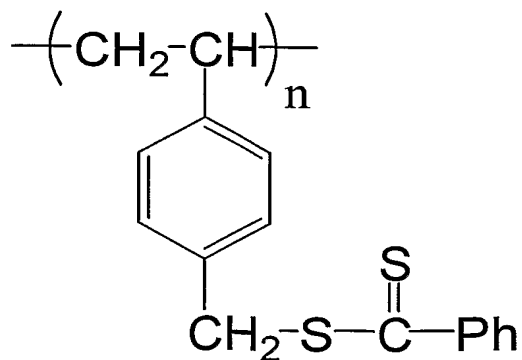
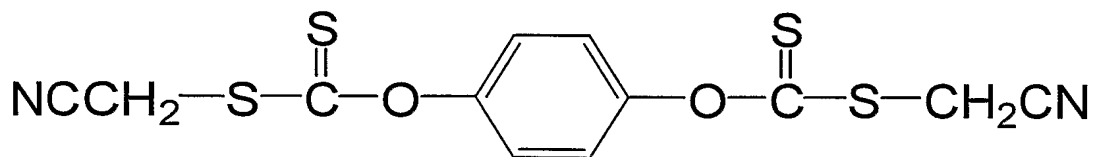
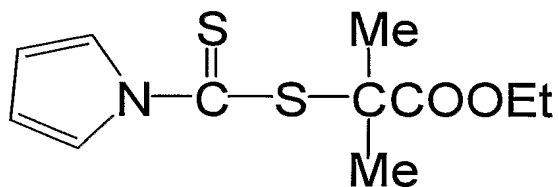
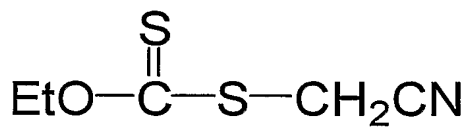
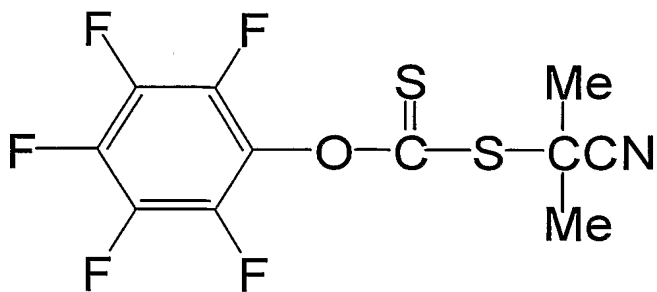
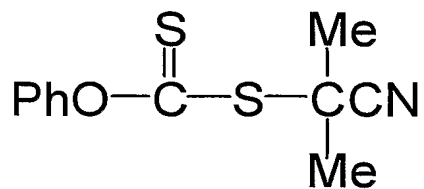
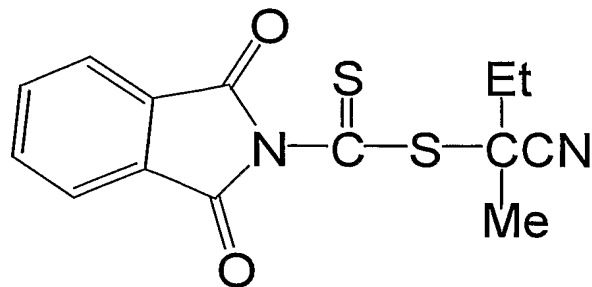
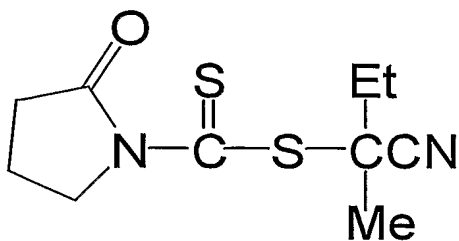
上記式中の n および r は、化合物の入手性の点で、好ましくは 500 以下である。 R^4 の炭素数は、好ましくは 1 ~ 20 である。 R^4 の構造としては、例えば、 $-(CH_2)_n-$ (n は 1 以上の整数)、 $-C_6H_4-$ 、 $-CH_2-C_6H_4-CH_2-$ などを挙げることができるが、これらに限定されない。

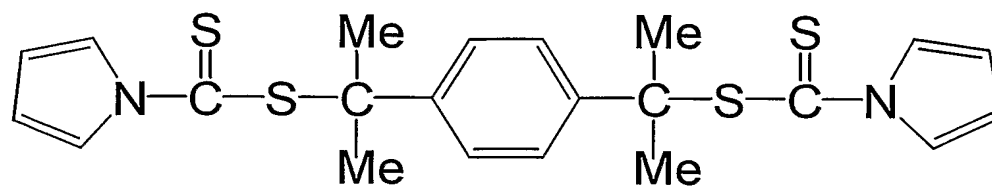
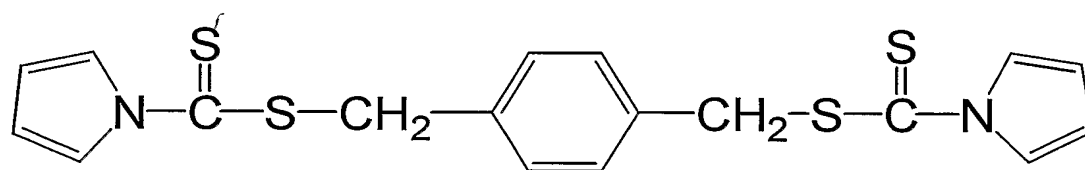
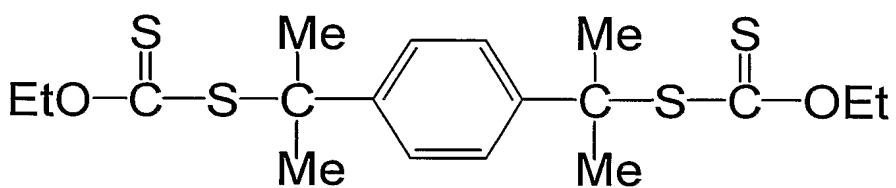
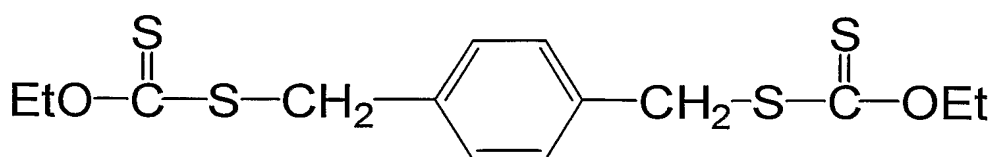
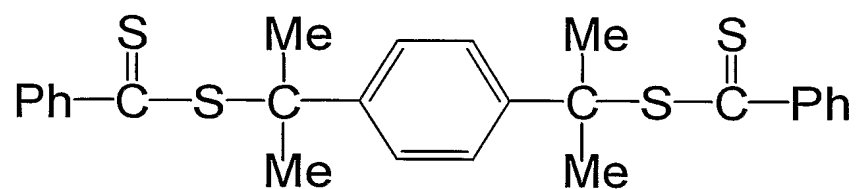
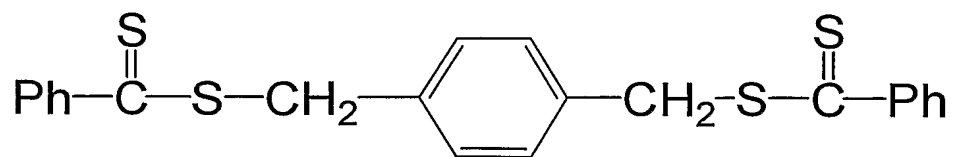
本発明で使用する、上記チオカルボニルチオ構造を有する化合物の具体例としては、次式で示される化合物が挙げられるが、これらに限定されない：

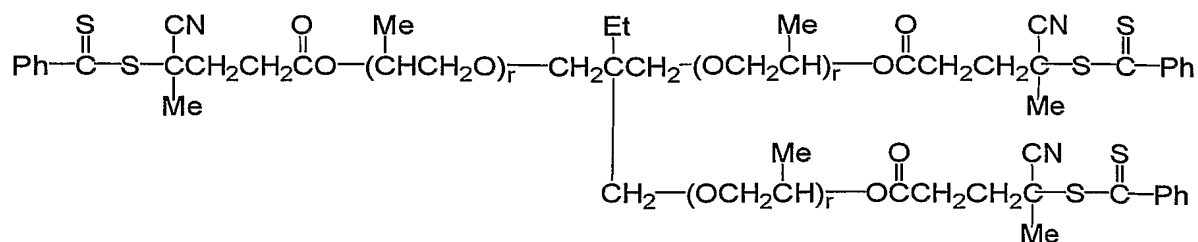
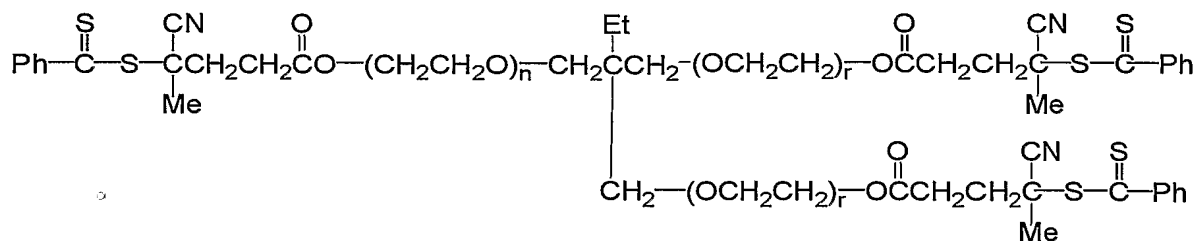
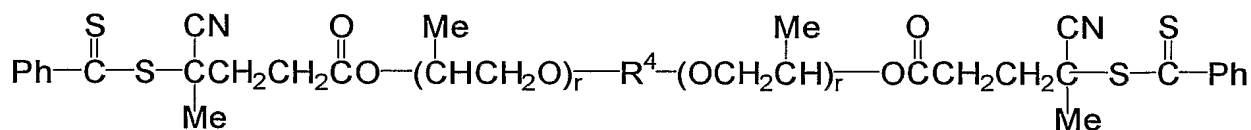
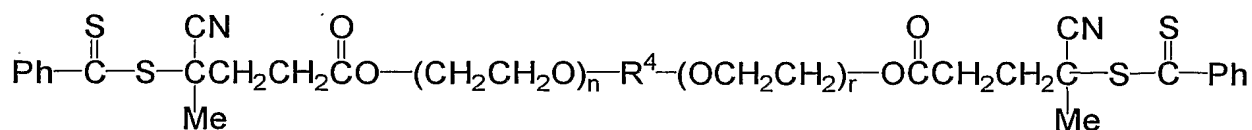
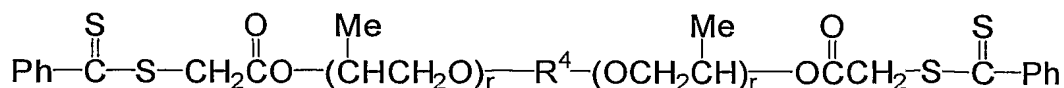
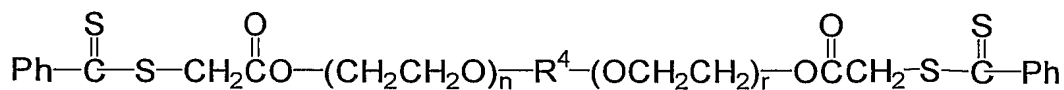












(式中、Me はメチル基、Et はエチル基、Ph はフェニル基、Ac はアセチル基を示し、R⁴は炭素数1以上の2価の有機基を示す。nは1以上の整数であり、rは0以上の整数である。rは互いに同一であってもよく異なってもよい)。上記式中のnおよびrは、化合物の入手性の点で、好ましくは500以下である。R⁴の炭素数は、好ましくは1～20である。R⁴の構造としては、例えば、-

$\text{H}_2)_n-$ (n は1以上の整数)、 $-\text{C}_6\text{H}_4-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$ などを挙げるができるが、これらに限定されない。

本発明で使用する、上記チオカルボニルチオ基を有する化合物の使用量は特に制限はなく、使用する単量体の量論から計算して使用することができる。一般的に、得られる重合体のモル数がチオカルボニルチオ基を有する化合物のモル数にほぼ等しいため、使用する単量体とチオカルボニルチオ基を有する化合物のモル比を調節することにより、重合体の分子量を制御することが可能である。使用する単量体の分子量を M_m 、単量体の使用量を x モル、チオカルボニルチオ基を有する化合物の分子量を M_r 、チオカルボニルチオ基を有する化合物の使用量を y モルとすると、単量体の反応率が100%の場合、得られる重合体の理論分子量は、 $(x/y) \times M_m + M_r$ で示される。したがって、チオカルボニルチオ基を有する化合物の使用量は、目的とする重合体の数平均分子量から計算して使用すればよい。

上記単量体を用いて本発明のブロック共重合体を調製する際の、ラジカル重合の形式については特に限定されない。塊状重合、溶液重合、乳化重合、懸濁重合、微細懸濁重合など、通常用いられる方法を適用可能である。これらのうち、コスト、および安全性の点で、乳化重合、懸濁重合、および微細懸濁重合のような水系重合が好ましい。

上記単量体を溶液重合させる場合に使用される溶剤としては、次の溶剤が挙げられるが、それらに限定されない：ヘプタン、ヘキサン、オクタン、ミネラルスピリットなどの炭化水素系溶剤；酢酸エチル、酢酸 n -ブチル、酢酸イソブチル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテートなどのエステル系溶剤；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン系溶剤；メタノール、エタノール、イソプロパノール、 n -ブタノール、sec-ブタノール、イソブタノールなどのアルコール系溶剤；テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテルなどのエーテル系溶剤；

ジメチルホルムアミド、ジエチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジエチルアセトアミドなどのアミド系溶媒；トルエン、キシレン、ベンゼン、スワゾール310（コスモ石油社製）、スワゾール1000（コスモ石油社製）、スワゾール1500（コスモ石油社製）などの芳香族石油系溶剤など。これらは単独で用いてもよく、複数を組合せて用いてもよい。使用する溶剤の種類や量については、使用する単量体の溶解度、得られる重合体の溶解度、十分な反応速度を達成するために適切な重合開始剤濃度や単量体濃度、チオカルボニルチオ基を有する化合物の溶解度、人体や環境に与える影響、入手性、価格などを考慮して決定すればよく、特に限定されない。溶解度、入手性、価格の点で、工業的にはトルエン、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、およびアセトンが好ましく、ジメチルホルムアミドおよびトルエンがより好ましい。

上記単量体を乳化重合または微細懸濁重合させる場合、使用される乳化剤としては、次の乳化剤が挙げられるが、それらに限定されない：脂肪酸石けん、ロジン酸石けん、ナフタレンスルホン酸ナトリウムホルマリン縮合物、アルキルスルホン酸ナトリウム（例えば、ドデシルスルホン酸ナトリウム）、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキル硫酸ナトリウム（例えば、ドデシル硫酸ナトリウム）、アルキル硫酸アンモニウム、アルキル硫酸トリエタノールアミン、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸ナトリウムなどのアニオン系界面活性剤；ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン高級アルコールエーテル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、アルキルアルカノールアミドなどの非イオン系界面活性剤；アルキルトリメチルアンモニウムクロライドなどのカチオン系界面活性剤など。これらの乳化剤は単独で用いてもよく、複数を組合せて用いてもよい。必要に応じて、アルキルアミン塩酸塩などのカチオン系界面活性剤を使用してもよく、後述する懸濁重合

の分散剤を添加してもよい。乳化剤の使用量は特に限定されないが、乳化状態が良好で重合がスムーズに進行する点で、単量体 100 重量部に対して 0.1～20 重量部が好ましい。これらの乳化剤のうち、乳化状態の安定性の点で、非イオン系界面活性剤が好ましい。また、乳化状態を安定化させる目的で、種々の乳化助剤を併用することもできる。このような乳化助剤としては、とくに限定されないが、例えば、ヘキサデカンなどの直鎖状炭化水素；ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブタジエン、水素添加ポリブタジエンなどの炭化水素系高分子；アセトン、エタノール、メタノールなどの極性有機溶媒；オクチルアルコール、デシルアルコール、ラウリルアルコールなどの高級アルコールなどを挙げることができる。これら乳化助剤の使用量は特に限定されないが、コストと効果のバランスに優れる点で、乳化剤 100 重量部に対して、0.1～20 重量部使用するのが好ましく、0.5～15 重量部使用するのがより好ましい。

上記単量体を懸濁重合させる場合、使用される分散剤としては、通常用いられる分散剤のいずれをも利用することが可能である。例えば、次の分散剤が挙げられるが、それらに限定されない：部分けん化ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、ポリアルキレンオキサイド、アニオン性界面活性剤と分散助剤の組合せなど。これらは単独で用いてもよく、複数を組合せて用いてもよい。必要に応じて、上記乳化重合の際に用いられる乳化剤を併用してもよい。分散剤の使用量は特に限定されないが、重合がスムーズに進行する点で、使用される単量体 100 重量部に対して 0.1～20 重量部が好ましい。

上記ラジカル重合の際に使用される重合開始剤、あるいは重合開始方法については特に限定されず、通常用いられる重合開始剤、あるいは重合開始方法を用いることができる。例えば、重合開始剤として次の化合物が挙げられるが、それらに限定されない：メチルエチルケトンパーオキサイド、メチルイソブチルケトンパーオキサイド、シクロヘキサノンパーオキサイド、メチルシクロヘキサノンパーオキサイド、イソブチリルパーオキサイド、3,5,5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、

t-ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド、p-メンタンヒドロパーオキシド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルヒドロパーオキシド、ジ-t-ブチルパーオキシド、t-ブチル- α -クミルパーオキシド、ジ- α -クミルパーオキシド、1, 4-ビス〔(t-ブチルパーオキシ)イソプロピル〕ベンゼン、1, 3-ビス〔(t-ブチルパーオキシ)イソプロピル〕ベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3-ヘキシン、1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、n-ブチル-4, 4-ビス(t-ブチルパーオキシ)バレレート、2, 2-ビス(t-ブチルパーオキシ)ブタン、t-ブチルパーオキシアセテート、t-ブチルパーオキシイソブチレート、t-ブチルパーオキシオクトエート、t-ブチルパーオキシピバレート、t-ブチルパーオキシネオデカノエート、t-ブチルパーオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシベンゾエート、t-ブチルパーオキシラウレート、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、ビス(2-エチルヘキシル)パーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-sec-ブチルパーオキシジカーボネート、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、ビス(3-メトキシブチル)パーオキシジカーボネート、ビス(2-エトキシエチル)パーオキシジカーボネート、ビス(4-t-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、O-t-ブチル-O-イソプロピルパーオキシカーボネート、およびコハク酸パーオキシドなどの過酸化物系重合開始剤；2, 2'-アゾビス-(2-アミジノプロパン)二塩酸塩、2, 2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル、2, 2'-アゾビス-(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(イソブチロニトリル)、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、アゾクメン、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス-(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、4, 4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)、2-(t-ブチルアゾ)-2-シアノプロパン、2, 2'-アゾビ

ス（2，4，4－トリメチルペンタン）、および2，2’－アゾビス（2－メチルプロパン）などのアゾ系重合開始剤；過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウムなどの無機過酸化物；スチレンなどのように熱的にラジカル種を生成するビニル系単量体；ベンゾイン誘導体、ベンゾフェノン、アシルフォスフィンオキシド、フォトレドックス系などのように光によりラジカル種を発生する化合物；亜硫酸ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、ナトリウムホルムアルデヒドスルフォキシレート、アスコルビン酸、硫酸第一鉄などを還元剤とし、ペルオキシ二硫酸カリウム、過酸化水素、*t*－ブチルヒドロパーオキシドなどを酸化剤とするレドックス型重合開始剤など。これら重合開始剤は単独で用いてもよく、複数を組合せて用いてもよい。この他に、電子線照射、エックス線照射、放射線照射などによる重合開始系を利用することも可能である。このような開始剤を用いた重合開始方法に関しては、Moad and Solomon “The Chemistry of Free Radical Polymerization”, Pergamon, London, 1995, 53－95ページに記載されている方法が使用可能である。

本発明の実施において使用する重合開始剤の使用量については特に限定されないが、分子量分布の小さい重合体を得られる点で、重合中に発生するラジカル種の量が、チオカルボニルチオ基を有する化合物のチオカルボニルチオ基1モルに対して1モル以下が好ましく、0.5モル以下がより好ましい。重合中に発生するラジカル種の量を制御するために、重合開始剤の使用量に合わせて、熱的解離する重合開始剤の場合には温度を調節すること、光や電子線などによりラジカルを発生する重合開始系の場合には照射するエネルギー量を調節することが好ましい。重合を制御しやすい点で、熱的解離する重合開始剤を用い、その半減期が0.5～50時間となるような温度で重合することが好ましく、半減期が1～20時間となるような温度で重合することがより好ましく、半減期が5～15時間となるような温度で重合することが特に好ましい。

上記溶剤、乳化剤、重合開始剤などを用いて、後述のように本発明のブロック共重合体が調製される。

前述のチオカルボニルチオ基含有ブロック共重合体は、必要に応じて処理剤で処理され、該チオカルボニルチオ基がメルカプト基またはメルカプチド基に変換される。ここで用いられる処理剤は、特に限定されないが、収率が高い点で、塩基、酸、および水素 - 窒素結合含有化合物からなる群より選択される化合物でなる処理剤を反応させる方法を採用することが好ましい。これらの方法のうち、塩基、酸を使用する場合には、水の存在下で、加水分解反応により、チオカルボニルチオ基がメルカプト基に変換される。水素 - 窒素結合含有化合物を使用する場合には、水を共存させる必要がないため好ましい。

上記処理剤のうち、塩基としては、特に限定されないが、次の化合物が挙げられる：水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどのアルカリ金属水酸化物；水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化バリウム、水酸化セシウムなどのアルカリ土類金属水酸化物；水酸化アルミニウム、水酸化亜鉛などの遷移金属水酸化物；ナトリウムメチラート、ナトリウムエチラート、ナトリウムフェニラート、リチウムエチラート、リチウムブチラートなどのアルカリ金属アルコラート；マグネシウムメチラート、マグネシウムエチラートなどのアルカリ土類金属アルコラート；水素化ナトリウム、水素化リチウム、水素化カルシウム、水素化リチウムアルミニウム、水素化ホウ素ナトリウムなどの金属水素化物；ハイドロサルファイト、*n*-ブチルリチウム、*t*-ブチルリチウム、エチルマグネシウムブロマイド、フェニルマグネシウムブロマイドなどの有機金属試薬などが挙げられる。さらに、金属リチウム、金属ナトリウム、金属カリウムなどのアルカリ金属；金属マグネシウム、金属カルシウムなどのアルカリ土類金属なども使用可能である。これらは単独で用いてもよく、複数を組合せて用いてもよい。これらのうち、入手性、価格、および反応性の点で、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、ナトリウムメチラート、ナトリウムエチラート、水素化ナトリウム、水素化リチウム、金属リチウム、金属ナトリウム、または金属カリウムが好ましい。これらのうち、取り扱いやすさの点では、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、ナトリウムメチラート、またはナトリ

ウムエチラートがより好ましい。

上記処理剤のうち、酸としては、特に限定されないが、次の化合物が挙げられる：塩酸、硝酸、硫酸、リン酸、フッ化水素酸、臭化水素酸、ホウフッ化水素酸、クロロスルホン酸、ヨウ化水素酸、ヒ酸、ケイフッ化水素酸などの無機酸；p-トルエンスルホン酸、トリフルオロメチルスルホン酸、酢酸、トリフルオロ酢酸、メチルリン酸、エチルリン酸、n-プロピルリン酸、イソプロピルリン酸、n-ブチルリン酸、ラウリルリン酸、ステアリルリン酸、2-エチルヘキシルリン酸、イソデシルリン酸、ジメチルジチオリン酸、ジエチルジチオリン酸、ジイソプロピルジチオリン酸、フェニルホスホン酸などの有機酸；強酸性イオン交換樹脂、弱酸性イオン交換樹脂など。さらに、無水酢酸、無水プロピオン酸、無水トリフルオロ酢酸、無水フタル酸、無水コハク酸などの酸無水物；ハロゲン化アシル；四塩化チタン、塩化アルミニウム、塩化ケイ素などの金属ハロゲン化物などの、微量の水分と反応して酸性を示す化合物も使用可能である。これらは単独で用いてもよく、複数を組合せて用いてもよい。これらのうち、入手性、価格、および反応性の点で、塩酸、硝酸、硫酸、リン酸、塩化アルミニウム、四塩化チタン、クロロスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、トリフルオロメチルスルホン酸、酢酸、またはトリフルオロ酢酸が好ましい。

上記処理剤のうち水素 - 窒素結合含有化合物としては特に限定されないが、例えば、アンモニア、ヒドラジン、1級アミン系化合物、2級アミン系化合物、アミド系化合物、アミン塩酸塩系化合物、水素 - 窒素結合含有高分子、およびヒンダードアミン系光安定剤（HALS）などが挙げられる。

上記水素 - 窒素結合含有化合物のうち、1級アミン系化合物の具体例としては、N-（2-アミノエチル）エタノールアミン、1,2-アミノドデカン酸、3-アミノ-1-プロパノール、アリルアミン、イソプロピルアミン、3,3'-イミノビス（プロピルアミン）、モノエチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、3-（2-エチルヘキシルオキシ）プロピルアミン、3-エトキシプロピルアミン、3-（ジエチルアミノ）プロピルアミン、3-（ジブチルアミノ）プロピルアミン、n-ブチルアミン、t-ブチルアミン、sec-ブチルアミン、n-プロピ

ルアミン、3 - (メチルアミノ) プロピルアミン、3 - (ジメチルアミノ) プロピルアミン、N - メチル - 3, 3' - イミノビス (プロピルアミン)、3 - メトキシプロピルアミン、2 - アミノエタノール、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、N - カルボキシ - 4, 4' - メチレンビスシクロヘキシルアミン、1, 4 - ジアミノブタン、1, 2 - ジアミノプロパン、1, 3 - ジアミノプロパン、ジアミノマレオニトリル、シクロヘキシルアミン、ATU (味の素 (株) 製)、CTU グアナミン (味の素 (株) 製)、二酸化チオ尿素、2 - ヒドロキシエチルアミノプロピルアミン、ヘキサメチレンジアミン、n - ヘキシルアミン、モノメチルアミン、モノメチルヒドラジン、3 - (ラウリルオキシ) プロピルアミン、アニシジン、アニリン、p - アミノアセトアニリド、p - アミノ安息香酸、p - アミノ安息香酸エチルエステル、2 - アミノ - 4 - クロロフェノール、2 - アミノチアゾール、2 - アミノチオフェノール、2 - アミノ - 5 - ニトロベンゾニトリル、アミノフェノール、p - アミノベンズアルデヒド、4 - アミノベンゾニトリル、アントラニル酸、3 - イソプロポキシアニリン、4 - アミノ - 5 - ヒドロキシ - 2, 7 - ナフタレンスルホン酸モノナトリウム塩、6 - アミノ - 4 - ヒドロキシ - 2 - ナフタレンスルホン酸、キシリジン、m - キシリレンジアミン、p - クレシジン、ジアニシジン、4, 4' - ジアミノスチルベン - 2, 2' - ジスルホン酸、2 - アミノ - 5 - ナフトール - 7 - スルホン酸、1, 4 - ジアミノアントラキノン、4, 4' - ジアミノ - 3, 3' - ジエチルジフェニルメタン、4, 4' - ジアミノベンズアニリド、ジアミノジフェニルエーテル、3, 3' - ジメチル - 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、ステファニル酸、トビアス酸、2, 4, 5 - トリクロロアニリン、o - トリジン、トルイジン、トルイレンジアミン、ナフチオン酸ナトリウム、ニトロアニリン、m - ニトロ - p - トルイジン、o - クロロ - p - トルイジン - m - スルホン酸、フェニルヒドラジン、フェニレンジアミン、フェネチジン、フェネチルアミン、ベンジルアミン、ベンゾフェノンヒドラゾン、メシジン、メタニル酸、2 - メチル - 4 - ニトロアニリン、ロイコ - 1, 4 - ジアミノアントラキノン、パラミン、アミノピリジン、1 - (2 - アミ

ノエチル) ピペラジン、N - (3 - アミノプロピル) モルホリン、1 - アミノ - 4 - メチルピペラジン、ビス (アミノプロピル) ピペラジン、ベンゾグアナミン、メラミン、o - クロロアニリン、2, 5 - ジクロロアニリン、3, 4 - ジクロロアニリン、3, 5 - ジクロロアニリン、2 - アミノ - 4 - クロロ安息香酸、o - クロロ - p - ニトロアニリン、5 - クロロ - 2 - ニトロアニリン、2, 6 - ジクロロ - 4 - ニトロアニリン、2 - (2 - クロロフェニル) エチルアミン、3, 3' - ジクロロ - 4, 4' ジアミノジフェニルメタン、3, 3' - ジクロロ - 4, 4' - ジアミノビフェニル、2, 4 - ジフルオロアニリン、o - フルオロアニリン、N - β - (アミノエチル) - γ - アミノプロピルトリメトキシシラン、N - β - (アミノエチル) - γ - アミノプロピルメチルジメトキシシラン、および γ - アミノプロピルトリエトキシシランなどを挙げることができるが、これらに限定されない。

上記水素 - 窒素結合含有化合物のうち、2級アミン系化合物の具体例としては、N - メチルエタノールアミン、ジアリルアミン、ジイソプロピルアミン、ジエチルアミン、ジイソブチルアミン、ジ - 2 - エチルヘキシルアミン、イミノジ酢酸、3, 3' - イミノジプロピオニトリル、ビス (ヒドロキシエチル) アミン、N - エチルエチレンジアミン、エチレンイミン、ジシクロヘキシルアミン、1, 1 - ジメチルヒドラジン、ジ - n - ブチルアミン、ジ - t - ブチルアミン、ジメチルアミン、N - メチル酢酸ナトリウム、N - エチルアニリン、ジフェニルアミン、ジベンジルアミン、7 - アニリノ - 4 - ヒドロキシ - 2 - ナフタレンスルホン酸、N - メチルアニリン、2 - メチル - 4 - メトキシジフェニルアミン、イミダゾール、2 - メチルイミダゾール、2 - エチル - 4 - メチルイミダゾール、2 - フェニルイミダゾール、2 - ウンデシルイミダゾール、1, 3 - ジ (4 - ピペリジル) プロパン、2, 5 - ジメチルピペラジン、2, 6 - ジメチルピペラジン、3, 5 - ジメチルピラゾール、5, 5' - ビ - 1H - テトラゾール、5 - フェニル - 1H - テトラゾール、5 - メチル - 1H - テトラゾール、1, 2, 3, 4 - テトラヒドロキノリン、(ヒドロキシエチル) ピペラジン、ピペコリン、2 - (1 - ピペラジニル) ピリミジン、ピペラジン、ピペリジン、ピロリジン、N - メチルピ

ペラジン、2 - メチルピペラジン、およびモルホリンなどを挙げることができるが、これらに限定されない。

上記水素 - 窒素結合含有化合物のうち、アミド系化合物の具体例としては、2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸、アジピン酸ジヒドラジド、N - イソプロピルアクリルアミド、N - t - オクチルアクリルアミド、カルボヒドラジド、グアニルチオ尿素、グリシルグリシン、N - [3 - (ジメチルアミノ) プロピル] アクリルアミド、N - [3 - (ジメチルアミノ) プロピル] メタクリルアミド、N, N' - エチレンビス (ステアロアミド)、オレイン酸アミド、ステアリン酸アミド、N, N' - メチレンビス (ステアロアミド)、N - (ヒドロキシメチル) ステアロアミド、ダイアセトンアクリルアミド、チオアセトアミド、チオカルボヒドラジド、チオセミカルバジド、チオ尿素、ドデカン二酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、1, 6 - ヘキサメチレンビス (N, N - ジメチルセミカルバジド)、ホルムアミド、メタクリルアミド、N, N' - メチレンビス (アクリルアミド)、N - メチロールアクリルアミド、アセトアニリド、アセト酢酸 o - アニシダイド、アセト酢酸アニリド、アセト酢酸 m - キシリダイド、アセト酢酸 o - クロロアニリド、アセト酢酸 2, 5 - ジメトキシ - 4 - クロロアニリド、アセト酢酸トルイダイド、1, 1, 1' - テトラメチル - 4, 4' - (メチレンジ - p - フェニレン) ジセミカルバジド、トルエンスルホンアミド、p - ヒドロキシフェニルアセトアミド、フタルイミド、イソシアヌル酸、3 - カルバモイル - 2 - ピラジンカルボン酸、コハク酸イミド、5, 5 - ジメチルヒダントイン、1, 3 - ビス (ヒドラジノカルボエチル) - 5 - イソプロピルヒダントイン、ヒダントイン、フェニルピラゾリドン、3 - メチル - 5 - ピラゾロン、1 - メチロール - 5, 5 - ジメチルヒダントイン、3 - (4 - クロロフェニル) - 1, 1 - ジメチル尿素、ブロムワレリル尿素、2, 6 - ジフルオロベンズアミド、および 2, 2, 2 - トリフルオロアセトアミドなどを挙げることができるが、これらに限定されない。

上記水素 - 窒素結合含有化合物のうち、アミン塩酸塩系化合物の具体例としては、アセトアミジン塩酸塩、2, 2' - アゾビス - (2 - アミジノプロパン) ニ

塩酸塩、モノメチルアミン塩酸塩、ジメチルアミン塩酸塩、モノエチルアミン塩酸塩、ジエチルアミン塩酸塩、モノプロピルアミン塩酸塩、ジプロピルアミン塩酸塩、モノブチルアミン塩酸塩、ジブチルアミン塩酸塩、塩酸セミカルバジド、塩酸グアニジン、塩酸アミノグアニジン、2-クロロエチルアミン塩酸塩、ジステアミン塩酸塩、およびt-ブチルヒドラジンモノ塩酸塩などを挙げることができるが、これらに限定されない。

上記水素-窒素結合含有化合物のうち、水素-窒素結合含有高分子の具体例としては、ポリメント（（株）日本触媒製）、ポリエチレンイミン、アミノポリアクリルアミド、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン11、ナイロン12、ナイロンMXD6、ナイロン46、ポリアミドイミド、ポリアリルアミン、およびポリウレタンなどを挙げることができるが、これらに限定されない。

上記水素-窒素結合含有化合物のうち、HALSとしては、アデカスタブLA-77（旭電化工業（株）製）、Chimassorb 944LD（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製）、Tinuvin 144（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製）、アデカスタブLA-57（旭電化工業（株）製）、アデカスタブLA-67（旭電化工業（株）製）、アデカスタブLA-68（旭電化工業（株）製）、アデカスタブLA-87（旭電化工業（株）製）、およびGoodrite UV-3034（Goodrich社製）などを挙げることができるが、これらに限定されない。

チオカルボニルチオ基を有する重合体を上記処理剤で処理する際、処理剤の使用量は特に限定されない。処理剤として酸性化合物または塩基性化合物を使用する場合、取り扱いやすさおよび反応性の点で、重合体100重量部に対して0.01～100重量部が好ましく、0.05～50重量部がより好ましく、0.1～30重量部が特に好ましい。酸性化合物または塩基性化合物で処理した場合、重合体の安定性の点で、処理後に中和することが好ましい。処理剤として水素-窒素結合含有化合物を使用する場合には、メルカプト基の導入率が高い点で、重合体中のチオカルボニルチオ基1モルに対して、水素-窒素結合含有化合物を0.

5～1000モルの割合で用いるのが好ましく、1～500モルの割合で用いるのがより好ましい。過剰の水素 - 窒素結合含有化合物は、回収して再利用することができる。また、過剰の処理剤をシリカやアルミナなどの吸着剤重点カラムを通して除去することもできる。

上記処理剤のうち、装置腐食の問題がなく、中和する必要がない点、および架橋性シリル基の安定性の点で、水素 - 窒素結合含有化合物が好ましく、処理後の精製工程を簡略化できる点で、アンモニア、沸点100℃以下の1級アミン化合物、および沸点100℃以下の2級アミン化合物がより好ましく、入手性の点で、アンモニア、モノメチルアミン、ジメチルアミン、モノエチルアミン、およびジエチルアミンがさらに好ましい。

本発明において、チオカルボニルチオ基を有するビニル系重合体上記処理剤で処理する際の反応条件に関して特に限定はない。例えば、有機溶媒中に上記重合体を溶解させて上記処理剤を加える方法；水系分散液あるいは乳化液に上記処理剤を加える方法；あるいは固体または熔融状態の重合体そのものに直接上記処理剤を加える方法などが採用される。処理温度についても特に限定されないが、反応性の点で-50～300℃が好ましく、-10～200℃がより好ましい。

上記処理剤を用いて、メルカプト基またはメルカプチド基を有する本発明のブロック共重合体を得られる。

上記処理剤で処理することにより末端にメルカプト基またはメルカプチド基を有するブロック共重合体が形成される。このブロック共重合体は、必要に応じてカップリング反応に供され、所望の形態のブロック共重合体とされる。例えば、重合体ブロックAと該ブロックAに連結した重合体ブロックBでなるA-B型ジブロック共重合体を調製しておき、これをカップリングすることにより、A-B-A型、(A-B)_n型などのブロック共重合体を得られる。

メルカプト基またはメルカプチド基を有するブロック共重合体をカップリングする方法としては、メルカプト基を有するブロック共重合体の場合は次の(i)～(xi)の方法が、メルカプチド基を有するブロック共重合体の場合は次の(xii)～(xv)の方法が挙げられるが、特にこれらの方法に限定されない。メルカプト基を有す

るブロック共重合体のカップリング方法：(i) 酸素、二酸化鉛、二酸化カルシウムなどの酸化剤の存在下、ブロック共重合体間にジスルフィド結合を形成させることにより、該ブロック共重合体をカップリングする方法；(ii) 一分子中にイソシアナト基を2つ以上有する化合物とブロック共重合体とを反応させ、チオウレタン結合（ $-\text{NHCO}-$ ）を介して該ブロック共重合体をカップリングする方法；(iii) 一分子中にイソチオシアナト基を2つ以上有する化合物と該ブロック共重合体を反応させ、ジチオウレタン結合（ $-\text{NHCS}-$ ）を介して該ブロック共重合体をカップリングする方法；(iv) 一分子中に不飽和結合を2つ以上有する化合物にブロック共重合体を付加させて該ブロック共重合体をカップリングする方法；(v) 多価カルボン酸とブロック共重合体との脱水縮合反応によりチオエステル結合を介して該ブロック共重合体をカップリングする方法；(vi) 多価カルボン酸エステルとブロック共重合体とのエステル交換反応により、チオエステル結合を介して該ブロック共重合体をカップリングする方法；(vii) 多価カルボン酸無水物とブロック共重合体とのエステル化反応により、チオエステル結合を介して該ブロック共重合体をカップリングする方法；(viii) 多価カルボン酸ハロゲン化物とブロック共重合体とのアシル化反応により、チオエステル結合を介して該ブロック共重合体をカップリングする方法；(ix) カーボネート化合物とブロック共重合体とのエステル交換反応により該ブロック共重合体をカップリングする方法；(x) ケトン化合物とブロック共重合体とを反応させて、チオケタール結合を形成させて該ブロック共重合体をカップリングする方法；(xi) 一分子中に2つ以上のヒドロキシル基を有する化合物とブロック共重合体との脱水縮合により該ブロック共重合体をカップリングする方法など。メルカプチド基を有するブロック共重合体のカップリング方法：(xii) 一分子中にハロゲン原子を2つ以上有する化合物とブロック共重合体とを反応させてスルフィド結合形成を形成させること（ウィリアムソン反応）により該ブロック共重合体をカップリングする方法；(xiii) 多価カルボン酸とブロック共重合体との中和反応により該ブロック共重合体をカップリングする方法；(xiv) 多価カルボン酸ハロゲン化物とブロック共重合体との反応により該ブロック共重合体をカップリングする方法；(xv) 酸化剤の存

在下、ブロック共重合体間にジスルフィド結合を形成させることにより、該ブロック共重合体をカップリングする方法。

上記の他、一分子中に異なる官能基を有する化合物を利用することも可能である。例えば、次の化合物が挙げられるが、それらに限定されない：一分子中にイソシアナト基を有するケトン化合物、一分子中にイソシアナト基とアルケニル基とを有する化合物、一分子中にイソシアナト基とハロゲン原子とを有する化合物、一分子中にヒドロキシル基とメルカプト基とを有する化合物、一分子中に芳香族系イソシアナト基と脂肪族系イソシアナト基とを有する化合物、一分子中にカルボキシル基とハロゲン原子とを有する化合物、一分子中にヒドロキシル基とハロゲン原子とを有する化合物、一分子中にメルカプト基とハロゲン原子とを有する化合物、一分子中にハロゲン原子とアルケニル基とを有する化合物、一分子中にアルケニル基とメルカプト基とを有する化合物、一分子中にイソシアナト基とエチニル基とを有する化合物など。

これらのうち、反応の容易さとカップリング効率の点で、上記(i)、(iii)、(xii)、および(xv)の方法が好適である。

上記メルカプト基を有するブロック共重合体のカップリング方法のうちで、(i)の酸化剤の存在下、ブロック共重合体間にジスルフィド結合を形成させることにより、該ブロック共重合体をカップリングする方法を適用する際、使用できる酸化剤としては、特に限定されないが、次の化合物が挙げられる：塩素酸ナトリウム、塩素酸カリウム、塩素酸アンモニウム、塩素酸バリウム、塩素酸カルシウムなどの塩素酸塩類；過塩素酸ナトリウム、過塩素酸カリウム、過塩素酸アンモニウムなどの過塩素酸塩類；過酸化リチウム、過酸化ナトリウム、過酸化カリウム、過酸化ルビジウム、過酸化セシウム、過酸化マグネシウム、過酸化カルシウム、過酸化ストロンチウム、過酸化バリウムなどの無機過酸化物；亜塩素酸ナトリウム、亜塩素酸カリウム、亜塩素酸銅、亜塩素酸鉛などの亜塩素酸塩類；臭素酸ナトリウム、臭素酸カリウム、臭素酸マグネシウム、臭素酸バリウムなどの臭素酸塩類；硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、硝酸アンモニウム、硝酸バリウム、硝酸銀などの硝酸塩類；ヨウ素酸ナトリウム、ヨウ素酸カリウム、ヨウ素酸カルシウ

ム、ヨウ素酸亜鉛などのヨウ素酸塩類；過マンガン酸カリウム、過マンガン酸ナトリウム、過マンガン酸アンモニウムなどの過マンガン酸塩類；重クロム酸ナトリウム、重クロム酸カリウム、重クロム酸アンモニウムなどの重クロム酸塩類；過ヨウ素酸ナトリウムなどの過ヨウ素酸塩類；メタ過ヨウ素酸などの過ヨウ素酸；無水クロム酸（三酸化クロム）などのクロム酸化物；二酸化鉛などの鉛酸化物；五酸化二ヨウ素などのヨウ素酸化物；亜硝酸ナトリウム、亜硝酸カリウムなどの亜硝酸塩類；次亜塩素酸カルシウムなどの次亜塩素酸塩類；三塩素化イソシアヌル酸などの塩素化イソシアヌル酸；ペルオキシ二硫酸アンモニウムなどのペルオキシ二硫酸塩類；ペルオキシホウ酸アンモニウムなどのペルオキシホウ酸塩類；過塩素酸；過酸化水素；硝酸；フッ化塩素、三フッ化臭素、五フッ化臭素、五フッ化ヨウ素などのハロゲン化合物；ヨウ素；酸素など。これらは単独で用いてもよく、危険のない限り複数を組合せて用いてもよい。また、二酸化カルシウムなど、水分や空気中の湿分と反応して過酸化水素を発生するような化合物を用いることもできる。これらのうち、反応が容易で効率が高い点で、塩素酸ナトリウム、過塩素酸ナトリウム、過酸化ナトリウム、亜塩素酸ナトリウム、二酸化鉛、過酸化水素、二酸化カルシウム、および酸素が好ましい。

上記(ii)の一分子中にイソシアナト基を2つ以上有する化合物とブロック共重合体とを反応させ、チオウレタン結合（ $-NHCO S-$ ）を介して該ブロック共重合体をカップリングする方法において用いられる一分子中にイソシアナト基を2つ以上有する化合物としては、特に限定されないが、次の化合物が挙げられる：ヘキサメチレンジイソシアナート、2，4-トリレンジイソシアナート、ジフェニルメタレンジイソシアナート、イソホロレンジイソシアナート、キシリレンジイソシアナート、メチレンビス（シクロヘキシルイソシアナート）、ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、1，5-ナフチレンジイソシアナート、エチレンジイソシアナート、メチレンジイソシアナート、プロピレンジイソシアナート、テトラメチレンジイソシアナートなどのジイソシアナート化合物；1，6，11-ウンデカントリイソシアナート、トリフェニルメタントリイソシアナートなどのトリイソシアナート化合物；上記化合物を多価アルコール化合物と反応させた

多価イソシアナート化合物；上記化合物のイソシアヌレート変性体；上記化合物を多価アミン化合物と反応させた多価イソシアナート化合物など。これらは単独で使用してもよく、複数を組合せて使用してもよい。これらのうち、入手性、および反応性の点で、次の化合物が好適である：ヘキサメチレンジイソシアナート、2，4－トリレンジイソシアナート、ジフェニルメタンジイソシアナート、イソホロンジイソシアナート、キシリレンジイソシアナート、メチレンビス（シクロヘキシルイソシアナート）、およびビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン。

上記反応においては、必要に応じて触媒（ウレタン化触媒）が使用される。触媒としては、例えば *Polyurethanes: Chemistry and Technology, Part I, Table 30, Chapter 4, Saunders and Frisch, Interscience Publishers, New York, 1963* に列挙されている触媒が挙げられるが、これらに限定されない。上記反応において用いられ得るウレタン化反応触媒としては、高い活性を有しているという点で次の触媒が好ましい：オクチル酸スズ、ステアリン酸スズ、ジブチルスズジオクトエート、ジブチルスズジオレイルマレート、ジブチルスズジブチルマレート、ジブチルスズジラウレート、1，1，3，3－テトラブチル－1，3－ジラウリルオキシカルボニルジスタノキサン、ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズジアセチルアセトナート、ジブチルスズビス（*o*－フェニルフェノキサイド）、ジブチルスズオキシサイド、ジブチルスズビストリエトキシシリケート、ジブチルスズジステアレート、ジブチルスズビスイソノニル－3－メルカプトプロピオネート、ジブチルスズビスイソオクチルチオグリコレート、ジオクチルスズオキシサイド、ジオクチルスズジラウレート、ジオクチルスズジアセテート、ジオクチルスズジバーサテートなどのスズ触媒；トリエチルアミン、トリフェニルアミン、トリメチルアミン、*N*，*N*－ジメチルアニリン、ピリジンなどの3級アミン化合物およびその類似体。

上記反応における触媒の添加量は特に限定されないが、メルカプト基またはメルカプチド基を有するブロック共重合体100重量部に対して、0.0001～

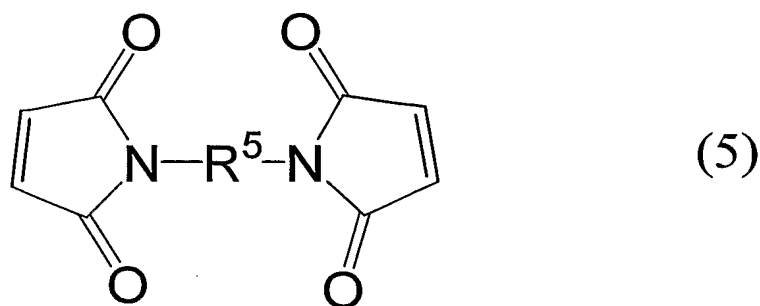
3重量部が好ましく、0.001～0.5重量部がさらに好ましく、0.003～0.1重量部が特に好ましい。0.0001重量部未満では十分な反応活性が得られない場合があり、3重量部を超えると得られるブロック共重合体の耐熱性、耐候性、耐加水分解性などの物性を悪化させる場合がある。

上記(iii)の 一分子中にイソチオシアナト基を2つ以上有する化合物とブロック共重合体とを反応させ、ジチオウレタン結合 ($-NHCS-$) を介して該ブロック共重合体をカップリングする方法において用いられる一分子中にイソチオシアナト基を2つ以上有する化合物としては、特に限定されないが、上記の一分子中にイソシアナト基を2つ以上有する化合物のイソシアナト基をイソチオシアナト基に置き換えた化合物が挙げられる。

上記(iv)の一分子中に不飽和結合を2つ以上有する化合物にブロック共重合体を付加させて該ブロック共重合体をカップリングする方法において用いられる不飽和結合を2つ以上有する化合物としては、次の化合物が挙げられるが、特にこれらの化合物に限定されない：ブタジエン、イソプレン、クロロプレン、1,4-ヘプタジエン、1,5-ヘキサジエン、1,6-ヘプタジエン、1,7-オクタジエン、ジビニルエーテル、ジアリルエーテル、アクリル酸ビニル、メタクリル酸ビニル、アクリル酸アリル、メタクリル酸アリル、1,2-ジビニルベンゼン、1,4-ジビニルベンゼン、1,3,5-トリビニルベンゼン、ビスフェノールAジビニルエーテル、ビスフェノールAジアリルエーテル、トリメチロールプロパンジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、トリメチロールプロパンジアリルエーテル、トリメチロールプロパントリアリルエーテル、アルキル変性ジペンタエリスリトールのアクリレート、エチレンオキシド変性ビスフェノールAジアクリレート、 ϵ -カプロラク톤変性ジペンタエリスリトールのアクリレート、カプロラク톤変性ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールエステルジアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、ジペンタエリスリドールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリドールペンタアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパンエチレンオキシド変

性トリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールヒドロキシピバリン酸エステルジアクリレート、1, 9-ノナンジオールジアクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、2-プロペノイックアシッド〔2-〔1, 1-ジメチル-2-〔(1-オキソ-2-プロペニル) オキシ〕エチル〕-5-エチル-1, 3-ジオキサネ-5-イル〕メチルエステル、1, 6-ヘキサジオールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジメタクリル酸エチレングリコール、ジメタクリル酸テトラエチレングリコール、ジメタクリル酸トリエチレングリコール、ジメタクリル酸-1, 3-ブチレングリコール、トリメタクリル酸トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールジビニルエーテル、ペンタエリスリトールトリビニルエーテル、ペンタエリスリトールジアリルエーテル、ペンタエリスリトールトリアリルエーテル、1, 4-ブタンジオールジビニルエーテル、1, 4-ブタンジオールジアリルエーテル、1, 5-ペンタンジオールジビニルエーテル、1, 5-ペンタンジオールジアリルエーテル、1, 6-ヘキサジオールジビニルエーテル、1, 6-ヘキサジオールジアリルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジアリルエーテル、トリプロピレングリコールジビニルエーテル、トリプロピレングリコールジアリルエーテル、テトラエチレングリコールジビニルエーテル、テトラエチレングリコールジアリルエーテル、ポリエチレンオキサイドジビニルエーテル、ポリエチレンオキサイドジアリルエーテル、ポリプロピレンオキサイドジビニルエーテル、ポリプロピレンオキサイドジアリルエーテル、ネオペンチルグリコールジビニルエーテル、ネオペンチルグリコールジアリルエーテル、トリメリット酸ジビニル、トリメリット酸トリビニル、トリメリット酸ジアリル、トリメリット酸トリアリル、コハク酸ジビニル、コハク酸ジアリル、フタル酸ジビニル、フタル酸ジアリル、マレイン酸ジビニル、マレイン酸ジアリル、テレフタル酸ジビニル、テレフタル酸ジアリル、ジビニルカーボネート、ジアリルカーボネート、1, 3, 5-トリアクリロイルヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレート、トリメタリルイソシアヌレート、フラ

ン、シクロペンタジエン、ジシクロペンタジエン、および一般式 (5) で示されるマレイミド化合物など：



(式中、 R^5 は炭素数1以上の2価の有機基である)。 R^5 の炭素数は、入手性の点で、好ましくは1～20である。これらの化合物は単独で用いてもよく、複数を組合せて用いてもよい。

上記(v)の多価カルボン酸とブロック共重合体との脱水縮合反応によりチオエステル結合を介して該ブロック共重合体をカップリングする方法において用いられる多価カルボン酸としては、次の化合物が挙げられるがこれらに限定されない：アジピン酸、イタコン酸、イミノジ酢酸、エチレンジアミン四酢酸、グルタル酸、シトラコン酸、シュウ酸、酒石酸、ジパトルオイル酒石酸、ジベンゾイル酒石酸、セバシン酸、3, 3'-チオジプロピオン酸、チオマレイン酸、ドデカン二酸、1, 2-シクロヘキサンジアミン四酢酸、ブラシル酸、マロン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、5-ヒドロキシイソフタル酸、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾールトリメリテート、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾールトリメリテート、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾールトリメリテート、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾールトリメリテート、イミダゾール-4, 5-ジカルボン酸、ケリダム酸、2, 3-ピラジンジカルボン酸、葉酸、クエン酸、コハク酸、フマル酸、リンゴ酸、グルタミン酸、アスパラギン酸、シスチン、クロレンド酸、およびトリメリット酸など。これらは単独で用いてもよく、複数を組合せて用いてもよい。ブロック共重合体とこれら多価カルボン酸とを反応させる際、通常用いられるエステル化触媒を用いることができる。反応中に生成する水を除去する

ことにより、反応を効果的に進めることが可能である。例えば、生成する水をモレキュラーシーブズなどの脱水剤で除去する方法、オルトカルボン酸エステルなどと反応させて除去する方法、あるいは、トルエンなどの共沸溶媒を用いて除去する方法が適宜採用される。

上記(vi)の多価カルボン酸エステルとブロック共重合体とのエステル交換反応により該ブロック共重合体をカップリングする方法において用いられる多価カルボン酸エステルとしては、上記多価カルボン酸のエステルが挙げられる。例えば次のエステルがあるが、これらに限定されない：メチルエステル、エチルエステル、*n*-プロピルエステル、イソプロピルエステル、*n*-ブチルエステル、イソブチルエステル、*sec*-ブチルエステル、*tert*-ブチルエステル、デシルエステル、イソデシルエステル、ラウリルエステル、ビニルエステル、アリルエステル、フェニルエステル、ベンジルエステル、ナフチルエステル、（4-ヒドロキシフェニル）エステル、（4-メトキシフェニル）エステル、（4-ビニルフェニル）エステルなど。これらは単独で用いてもよく、複数を組合せて用いてもよい。ブロック共重合体と、多価カルボン酸エステルとを反応させる際には、通常用いられるエステル交換触媒を使用することができる。反応効率が低い点で、副生するアルコールを常圧、あるいは減圧下で留去することが好ましい。

上記(vii)の多価カルボン酸無水物とブロック共重合体とのエステル化反応により該ブロック共重合体をカップリングする方法において用いられる多価カルボン酸無水物としては、上記多価カルボン酸の無水物を使用できるが、これらに限定されない。これらは単独で用いてもよく、複数を組合せて用いてもよい。反応の際には、通常用いられるエステル交換触媒を用いることができる。本法においても反応中に生成する水を除去することにより、反応を効果的に進めることが可能である。上記と同様に、生成する水をモレキュラーシーブズなどの脱水剤で除去する方法、オルトカルボン酸エステルなどと反応させて除去する方法、あるいは、トルエンなどの共沸溶媒を用いて除去する方法が適宜採用される。

上記(viii)の多価カルボン酸ハロゲン化物とブロック共重合体との脱ハロゲン化水素（アシル化）反応により該ブロック共重合体をカップリングする方法にお

いて用いられる多価カルボン酸ハロゲン化物としては、上記多価カルボン酸のハロゲン化物がある。これら多価カルボン酸のハロゲン化物の具体例としては次の化合物が挙げられるが、これらに限定されない：コハク酸ジクロライド、アジピン酸ジクロライド、イタコン酸ジクロライド、シュウ酸ジクロライド、酒石酸ジクロライド、マロン酸ジクロライド、フタル酸ジクロライド、イソフタル酸ジクロライド、テレフタル酸ジクロライド、フマル酸ジクロライド、リンゴ酸ジクロライドなどの塩素化物；上記塩素化物の塩素原子を臭素原子に置換した化合物；上記塩素化物の塩素原子をヨウ素原子に置換した化合物など。これらのうち、入手性および反応性の点で、コハク酸ジクロライド、マロン酸ジクロライド、フマル酸ジクロライドなどの塩素化物が好ましい。これらは単独で用いてもよく、複数を組合せて用いてもよい。反応後、系内に存在する酸を中和したり、減圧留去したりして除去することが好ましい。酸を除去しない場合は、腐食の問題が生じる場合がある。

上記(ix)のカーボネート化合物とブロック共重合体とのエステル交換反応により該ブロック共重合体をカップリングする方法において用いられるカーボネート化合物としては、次の化合物が挙げられるが、これらに限定されない：ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジ-n-プロピルカーボネート、ジイソプロピルカーボネート、ジ-n-ブチルカーボネート、ジイソブチルカーボネート、ジsec-ブチルカーボネート、ジtert-ブチルカーボネート、ジビニルカーボネート、ジアリルカーボネート、ジフェニルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなど。これらは単独で用いてもよく、複数を組合せて用いてもよい。ブロック共重合体とカーボネート化合物とを反応させる際には、通常用いられるエステル交換触媒を用いることができる。反応効率が高い点で、副生するアルコールを、常圧あるいは減圧下で留去することが好ましい。

上記(x)のケトンとブロック共重合体とを反応させて、チオケタール結合を形成させることにより、該ブロック共重合体をカップリングする方法において用いられるケトンとしては、次の化合物が挙げられるが、これらに限定されない：アセチルアセトン、アセトン、イソホロン、ジイソブチルケトン、ジイソプロピルケ

トン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、1, 3-ジヒドロキシアセトン、1, 3-ジヒドロキシアセトンジメチルエーテル、4, 4-ジメトキシ-2-ブタノン、ダイアセトンアクリルアミド、ダイアセトンアルコール、4-ヒドロキシ-2-ブタノン、メチルイソブチルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルエチルケトン、メチルシクロヘキサノン、3-メチルペンテノン、アントラキノ、クロラニル、1, 4-ジアミノアントラキノ、1, 4-ジヒドロキシアントラキノ、4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、1, 4-ナフトキノ、キノ、プロピオフェノン、ベンジル、o-ベンゾイル安息香酸、o-ベンゾイル安息香酸メチル、ベンゾイン、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、コウジ酸、ジケテン、4-クロロアセト酢酸メチル、クロロアセトフェノン、2, 3-ジクロロ-5, 6-ジシアノ-1, 4-ベンゾキノ、2, 3-ジクロロ-1, 4-ナフトキノ、ヘキサフルオロアセトンなど。これらは単独で用いてもよく、複数を組合せて用いてもよい。上記反応は、反応活性の点で、酸性条件下で行うことが好ましい。酸性条件とするために、酸が反応系に加えられるが、使用する酸については特に限定されず、通常用いられる酸のいずれもが使用可能である。生成物の安定性および耐腐食性の点で、反応後酸を中和することが好ましい。

上記(xi)の一分子中に2つ以上のヒドロキシル基を有する化合物とブロック共重合体とを脱水縮合させて、該ブロック共重合体をカップリングする方法において用いられる一分子中に2つ以上のヒドロキシル基を有する化合物としては、次の化合物が挙げられるが、これらに限定されない：3, 6-ジメチル-4-オクチン-3, 6-ジオール、2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオール、2, 5-ジメチル-3-ヘキシン-2, 5-ジオール、2, 5-ジメチル-2, 5-ヘキサンジオール、イソプレングリコール、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、

2-エチル-1, 3-ヘキサンジオール、グルコン酸ソーダ、グリセロール α -モノクロロヒドリン、1, 4-シクロヘキサンジオール、1, 3-ジヒドロキシアセトン、1, 4-ジヒドロキシ-1, 4-ブタンジスルホン酸二ナトリウム、酒石酸、酒石酸ジイソプロピル、1-チオグリセロール、チオジグリコール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールプロパンモノアリルエーテル、ネオペンチルグリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、ヘキシレングリコール、ペンタエリスリトール、1, 5-ペンタンジオール、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリプロピレングリコール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、カテコール、1, 4-ジヒドロキシアントラキノン、1, 4-ジヒドロキシナフタレン、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 5-トリメチルヒドロキノン、ヒドロキノン、ビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレート、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビスフェノールA、p-ヒドロキシフェネチルアルコール、4-t-ブチルカテコール、2-t-ブチルヒドロキノン、プロトカテキュ酸、フロログルシノール、没食子酸ラウリル、レゾルシン、ロイコー1, 4-ジヒドロキシアントラキノン、1, 1'-ビ-2-ナフトール、コウジ酸、シトラジン酸など。これらは単独で用いてもよく、複数を組合せて用いてもよい。ブロック共重合体と、これら一分子中に2つ以上のヒドロキシル基を有する化合物とを反応させる際、通常用いられるエステル化触媒を用いることができる。本法においても反応中に生成する水を除去することにより、反応を効果的に進めることが可能である。上記と同様に、生成する水をモレキュラーシーブズなどの脱水剤で除去する方法、オルトカルボン酸エステルなどと反応させて除去する方法、あるいは、トルエンなどの共沸溶媒を用いて除去する方法が適宜採用される。

上記メルカプチド基を有するブロック共重合体のカップリング方法のうちで、(xii)の一分子中にハロゲン原子を2つ以上有する化合物とブロック共重合体とを

反応させてスルフィド結合形成を形成させること（ウィリアムソン反応）により該ブロック共重合体をカップリングする方法を適用する際に用いられる一分子中にハロゲン原子を2つ以上有する化合物としては、次の化合物が挙げられるが、これらに限定されない：塩化メチレン、1, 1, 1-トリクロロエタン、1, 2-ジクロロエタン、クロロホルム、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、2, 5-ジクロロアニリン、3, 4-ジクロロアニリン、3, 5-ジクロロアニリン、2, 4-ジクロロ安息香酸、2, 3-ジクロロトルエン、2, 4-ジクロロトルエン、2, 6-ジクロロトルエン、3, 4-ジクロロトルエン、2, 6-ジクロロ-4-ニトロアニリン、1, 4-ジクロロ-2-ニトロベンゼン、2, 4-ジクロロ-1-ニトロベンゼン、o-クロロベンジルクロライド、p-クロロベンジルクロライド、2, 6-ジクロロベンジルクロライド、3, 4-ジクロロベンジルクロライド、2, 3-ジクロロベンズアルデヒド、2, 4-ジクロロベンズアルデヒド、2, 6-ジクロロベンズアルデヒド、o-ジクロロベンゼン、m-ジクロロベンゼン、p-ジクロロベンゼン、1, 3, 5-トリクロロベンゼン、2, 3-ジクロロベンゾイルクロライド、2, 4-ジクロロベンゾイルクロライド、2, 6-ジクロロベンゾイルクロライド、四塩化炭素、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 3-ジクロロ-5, 6-ジシアノ-1, 4-ベンゾキノン、2, 3-ジクロロ-1, 4-ナフトキノン、2, 6-ジクロロベンザルクロライド、2, 6-ジクロロベンゾニトリル、オクタブロモジフェニルエーテル、1, 1, 2, 2-テトラブロモエタン、1, 2-ジブロモ-4-（1, 2-ジブロモエチル）シクロヘキサン、1, 4-ジブロモブタン、1, 3-ジブロモプロパン、2, 3-ジブロモ-1-プロパノール、1, 5-ジブロモペンタン、デカブロモジフェニルエーテル、テトラデカブロモ-p-ジフェノキシベンゼン、テトラブロモシクロオクタン、テトラメチレンクロロブロマイド、2-（2-ヒドロキシエトキシ）エチル-2-ヒドロキシプロピルテトラブロモフタレート、1-ブロモ-2-クロロエタン、1-ブロモ-3-クロロプロパン、1-ブロモ-6-クロロヘキサン、ブロモクロロメタン、ヘキサブロモベンゼン、ペンタメチ

レンクロロブロマイド、メチレンジブロマイド、ジクロロペンタフルオロプロパン、2, 4-ジフルオロアニリン、2, 6-ジフルオロベンゾニトリル、2, 6-ジフルオロベンズアミド、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロパノール、2, 2, 2-トリフルオロアセトアミド、トリフルオロアセトアルデヒド水和物、トリフルオロエタノール、トリフルオロ酢酸、トリフルオロ酢酸無水物、トリフルオロ酢酸エチルエステル、トリフルオロメタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸無水物、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、2-(トリフルオロメチル)ベンズアルデヒド、4-(トリフルオロメチル)ベンズアルデヒド、2-(トリフルオロメチル)ベンゾイルクロリド、パーフルオロオクチルイオダイド、2-パーフルオロアルキルエタノール、パーフルオロアルキルエチルアクリレート、パーフルオロプロピルビニルエーテル、パーフルオロポリアルケニルビニルエーテル、1, 3-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロアセトン三水和物、ヘキサフルオロ-2-プロパノール、ヘキサフルオロプロピレン、ヘキサフルオロプロピレンオキサイド、1, 2-ジヨードエタン、1, 4-ジヨードベンゼンなど。これらは単独で用いてもよく、複数を組合せて用いてもよい。透明性が必要とされる場合には、生成した塩をろ過や水洗などにより取り除くことが好ましい。

上記(xiii)の多価カルボン酸とブロック共重合体との反応により該ブロック共重合体をカップリングする方法において用いられる多価カルボン酸としては、上記(v)の方法で用いられる多価カルボン酸が挙げられるが、これらに限定されない。これらは単独で用いてもよく、複数を組合せて用いてもよい。得られる重合体の耐久性の点で、反応後、副生する塩基を反応中または反応後に中和処理することが好ましい。

上記(xiv)の多価カルボン酸ハロゲン化物とブロック共重合体との反応により該ブロック共重合体をカップリングする方法において用いられる多価カルボン酸ハロゲン化物としては、上記(viii)の方法で用いられるのと同様の化合物が用いら

れ得る。

上記(xv)の酸化剤の存在下、ブロック共重合体間にジスルフィド結合を形成させることにより、該ブロック共重合体をカップリングする方法において用いられる酸化剤としては、上記(i)の方法で用いられるのと同様の化合物が用いられ得る。

メルカプト基またはメルカプチド基を介して上記ブロック共重合体同士のカップリングを行なう際には、上述の化合物が有する基を併せ持つ化合物を使用することも可能である。例えば、サリチル酸、乳酸などのカルボキシル基 ((v)および(xiii)の方法) とヒドロキシル基 ((xi)の方法) とを併せ持つ化合物；あるいは4-クロロ安息香酸などのハロゲン原子 ((xii)の方法) とカルボキシル基 ((v)および(xiii)の方法) とを併せ持つ化合物などを用いてカップリング反応を実施することができる。

これら上記のカップリング反応を行う際、反応を効率よく進めるために有機溶媒を使用することができる。本発明で使用する有機溶媒としては、次の溶剤が挙げられるが、これらに限定されない：ヘプタン、オクタン、ミネラルスピリットなどの炭化水素系溶剤；酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸イソブチル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテートなどのエステル系溶剤；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン系溶剤；テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジ-n-ブチルエーテル、ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテルなどのエーテル系溶剤；トルエン、キシレン、スワゾール310（コスモ石油社製）、スワゾール1000（コスモ石油社製）、スワゾール1500（コスモ石油社製）などの芳香族石油系溶剤など。これらは単独で用いてもよく、複数を組合せて用いてもよい。反応温度についても特に限定されないが、反応活性の点で、0℃～200℃の範囲が好ましい。

本発明の熱可塑性樹脂組成物に含有される熱可塑性樹脂としては、一般に用いられている種々の熱可塑性樹脂を使用することが可能である。熱可塑性樹脂としては、次の樹脂が挙げられるが、それらに限定されない：サーリン（デュポン社

製)、ハイミラン(三井デュポンポリケミカル(株)製)などのアイオノマー樹脂; ポリアクリル酸ヒドラジド、イソブチレン-無水マレイン酸共重合体、アクリロニトリル-スチレン-アクリルゴム共重合体(AAS)、アクリロニトリル-E P D M-スチレン共重合体(AES)、アクリロニトリル-スチレン共重合体(AS)、アクリロニトリル-ブタジエーン-スチレン共重合体(ABS)、カネカエンプレックス(鐘淵化学工業(株)製)などのABS-塩化ビニル系自己消化性樹脂; カネカMUH(鐘淵化学工業(株)製)などのABS系耐熱樹脂; アクリロニトリル-塩素化ポリエチレン-スチレン樹脂(ACS)、メタクリル酸メチル-ブタジエーン-スチレン共重合体(MBS)、エチレン-塩化ビニル共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)、変性エチレン-酢酸ビニル共重合体、塩素化エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-酢酸ビニル-塩化ビニルグラフト共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体(EVOH)、塩素化ポリ塩化ビニル、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、カルボキシビニルポリマー、ケトン樹脂、ノルボルネン樹脂、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、フッ化エチレン-プロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)、ポリクロロトリフルオロエチレン、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体、低融点エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリフッ化ビニル、ポリアセタール、ポリアミド6、ポリアミド66、ポリアミド610、ポリアミド612、ポリアミド11、ポリアミド12、共重合ポリアミド、ポリアミドMXD6、ポリアミド46、メトキシメチル化ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリアリレート、熱可塑性ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエチレン、ポリエチレンオキサイド、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンナフタレート、ポリ塩化ビニリデン、ポリ塩化ビニル(PVC)、ポリカーボネート、ポリ酢酸ビニル、ポリスチレン、ポリサルホン、ポリエーテルサルホン、ポリアミンサルホン、ポリパラビニルフェノール、ポリパラメチルスチレン、ポリアリルアミン、ポリビニルアルコール(PVA)、ポリビニルエーテル、ポリビニルブチラール(PVB)、ポ

リビニルホルマール（P V F）、ポリフェニレンエーテル、変性ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンサルファイド、ポリブタジエン、ポリブチレンテレフタレート（P B T）、ポリプロピレン、ポリメチルペンテン、ポリメタクリル酸メチル、各種液晶ポリマーなど。これらは単独で用いてもよく、複数を組み合わせて用いてもよい。これらのうち、耐熱性、耐候性、耐油性に優れる点で、ポリ塩化ビニル、ポリメタクリル酸メチル、アクリロニトリルースチレン共重合体、アクリロニトリルブタジエンスチレン共重合体、ポリカーボネート、ポリエステル系樹脂、およびポリアミド系樹脂からなる群より選択される少なくとも1種の樹脂が好ましい。

本発明のエラストマー組成物には、上記ブロック共重合体と共に合成ゴムが含有される。このような合成ゴムとしては、次の化合物が挙げられるが、それらに限定されない：スチレンブタジエンゴム（S B R）、ブタジエンゴム（B R）、イソプレンゴム（I R）、エチレンプロピレン共重合ゴム（E P M）、エチレンプロピレングリエン共重合ゴム（E P D M）、アクリロニトリルブタジエン共重合ゴム（N B R）、クロロプレンゴム、ブチルゴム（I I R）、ウレタンゴム、シリコンゴム、多硫化ゴム、水素化ニトリルゴム、フッ素ゴム、四フッ化エチレンプロピレンゴム、四フッ化エチレンプロピレンフッ化ビニリデンゴム、アクリルゴム（A C M）、クロロスルホン化ポリエチレンゴム、エピクロロヒドリンゴム（C O）、エチレンアクリルゴム、ノルボルネンゴム、スチレン系熱可塑性エラストマー（S B C）、オレフィン系熱可塑性エラストマー（T P O）、ウレタン系熱可塑性エラストマー（T P U）、ポリエステル系熱可塑性エラストマー（T P E E）、ポリアミド系熱可塑性エラストマー（T P A E）、1，2－ポリブタジエン系熱可塑性エラストマー、塩化ビニル系熱可塑性エラストマー（T P V C）、フッ素系熱可塑性エラストマーなど。これらは単独で用いてもよく、複数を組み合わせて用いてもよい。

本発明の熱可塑性樹脂組成物およびエラストマー組成物は、いずれも上記ブロック共重合体に加えて、熱可塑性樹脂と合成ゴムとの両方を含有していてもよい。該組成物において、通常用いられる方法により動的加硫を行なってもよい。

本発明の熱可塑性樹脂組成物およびエラストマー組成物には、熱可塑性樹脂、エラストマー樹脂、およびブロック共重合体以外に、各種物性を調整する目的で、必要に応じて1種類以上の添加剤を配合することができる。添加剤としては、可塑剤、チキソトロピー向上剤、耐熱性向上剤、安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系光安定剤（HALS）、帯電防止剤、難燃剤、着色剤、発泡剤、滑剤、防カビ剤、結晶核剤、加硫促進剤、老化防止剤、加硫剤、スコッチ防止剤、素練促進剤、粘着付与剤、ラテックス凝固剤、加工助剤、無機系充填剤、および天然ゴムからなる群より選択される少なくとも1種の材料が挙げられる。これらの添加剤は、使用する熱可塑性樹脂やエラストマーおよび種類や組成、ブロック共重合体の組成、該組成物が使用される用途などに応じて、適宜最適なものが選択される。

本発明のブロック共重合体は、アクリロニトリルおよびメタクリロニトリル重合体が本来有する耐熱性、耐候性、耐油性、および難燃性を有し、さらに耐寒性に優れる。そのため、フィルム、シート、テープ、ホース、チューブ、ガスケット、パッキン、グリップ、各種成形体、シール材、制振材料、粘着剤、接着剤、樹脂改質剤、塗料、ポッティング材、繊維、熱可塑性樹脂組成物の原料、エラストマー材料の原料などに広く利用可能である。

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、上記ブロック共重合体および熱可塑性樹脂を含有する。また、本発明のエラストマー組成物は、上記ブロック共重合体および合成ゴムを含有する。これらの組成物は、フィルム、シート、テープ、ホース、チューブ、ガスケット、パッキン、グリップ、容器、各種成形体、シール材、制振材料、粘着剤、接着剤、塗料、ポッティング材、繊維など、多くの分野に広く利用可能である。

発明を実施するための最良の形態

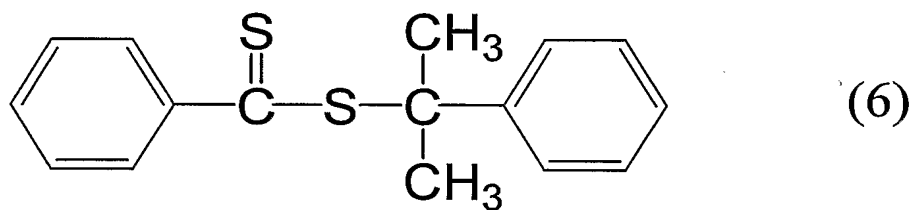
以下に本発明を実施例に基づき説明するが、本発明はこれら実施例に限定されない。

以下の実施例において、重量平均分子量（ M_w ）、数平均分子量（ M_n ）、お

よび分子量分布 (M_w/M_n) は、ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) 測定により求めた。GPC測定においては、クロロホルム、テトラヒドロフラン、またはジメチルホルムアミドを溶出液とし、ポリスチレンゲルカラムを使用し、ポリスチレン標準試料を基準として解析した。

(実施例 1 : 末端にメルカプト基を有するアクリロニトリル-アクリル酸 n -ブチルジブロック共重合体の合成)

攪拌機、温度計、窒素ガス導入管、滴下ろうと、および還流冷却管を備えた 2 L 反応器に、蒸留水 490 g とドデシル硫酸ナトリウム 0.56 g とを入れ、80℃に加熱攪拌しながら系内を窒素置換した。これにアクリロニトリル 8.8 g と、式 (6) :



で示される化合物 1.09 g との混合溶液を反応器に仕込み、80℃で20分間攪拌した。次いで、4,4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸) 0.93 g を蒸留水 25 g と共に反応器に入れた。80℃で30分間攪拌した時点で、アクリロニトリル 45.0 g を滴下ろうとから1時間かけて滴下した。滴下終了後80℃で5時間攪拌した時点でサンプリングし、ゲル浸透クロマトグラフィー分析より、ポリアクリロニトリル ($M_w=13700$ 、 $M_n=10300$ 、 $M_w/M_n=1.33$) の生成を確認した。

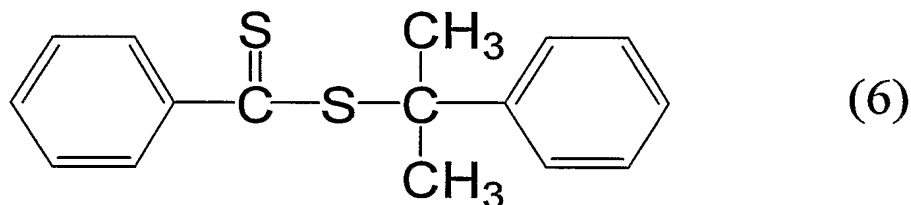
続いてアクリル酸 n -ブチル 20.0 g を添加し、4,4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸) 0.40 g を蒸留水 10 g と共に添加した。80℃で1時間攪拌した後、アクリル酸 n -ブチル 80.0 g を滴下ろうとから2時間かけて滴下した。滴下終了後、80℃で5時間攪拌し、室温まで冷却した。塩析、ろ過、洗浄、および乾燥により、アクリロニトリル-アクリル酸 n -ブチルジブロック共重合体 ($M_w=48600$ 、 $M_n=34500$ 、 $M_w/M_n=1.41$) の生成を確認した。

認した。

このようにして得られたジブロック共重合体 50 g を、トルエン 200 mL に溶解させ、モノエチルアミン 15 g を添加して 30 °C で 8 時間攪拌した。¹H NMR 分析および IR 分析により、末端のチオカルボニルチオ基が定量的にメルカプト基に変換されたことを確認した。トルエン溶液を水洗した後、メタノールに注いでブロック共重合体を析出させて単離した。

(実施例 2：末端にメルカプト基を有するメタクリロニトリルーアクリル酸 n-ブチル ジブロック共重合体の合成)

攪拌機、温度計、窒素ガス導入管、滴下ろうと、および還流冷却管を備えた 2 L 反応器に、蒸留水 490 g とドデシル硫酸ナトリウム 0.55 g とを入れ、80 °C に加熱攪拌しながら系内を窒素置換した。これにメタクリロニトリル 11.3 g と、式 (6)：



で示される化合物 1.08 g との混合溶液を反応器に仕込み、80 °C で 20 分間攪拌した。次いで、4, 4'-アゾビス (4-シアノ吉草酸) 0.93 g を蒸留水 25 g と共に反応器に入れた。80 °C で 30 分間攪拌した時点で、メタクリロニトリル 57.7 g を滴下ろうとから 1 時間かけて滴下した。滴下終了後 80 °C で 5 時間攪拌した時点でサンプリングし、ゲル浸透クロマトグラフィー分析より、ポリメタクリロニトリル ($M_w = 16400$ 、 $M_n = 13000$ 、 $M_w/M_n = 1.26$) の生成を確認した。

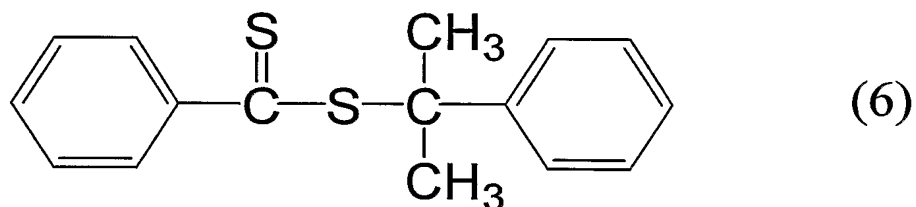
続いてアクリル酸 n-ブチル 20.0 g を添加し、4, 4'-アゾビス (4-シアノ吉草酸) 0.36 g を蒸留水 13 g と共に添加した。80 °C で 1 時間攪拌した後、アクリル酸 n-ブチル 80.0 g を滴下ろうとから 2 時間かけて滴下した。滴下終了後、80 °C で 4 時間攪拌し、室温まで冷却した。塩析、ろ過、洗浄、および乾燥により、メタクリロニトリルーアクリル酸 n-ブチルジブロック共重

合体 ($M_w = 49900$ 、 $M_n = 36300$ 、 $M_w/M_n = 1.37$) の生成を確認した。

このようにして得られたジブロック共重合体 70 g を、トルエン 300 mL に溶解させ、モノエチルアミン 18 g を添加して 30℃ で 16 時間攪拌した。¹H NMR 分析および IR により、末端のチオカルボニルチオ基が定量的にメルカプト基に変換されたことを確認した。トルエン溶液を水洗した後、メタノールに注いでブロック共重合体を析出させて単離した。

(実施例 3 : 末端にメルカプト基を有する、アクリロニトリル—(アクリル酸 n-ブチル/アクリル酸エチル) ジブロック共重合体の合成)

攪拌機、温度計、窒素ガス導入管、滴下ろうと、および還流冷却管を備えた 300 mL 反応器に、ドデシルスルホン酸ナトリウム 110 mg と蒸留水 100 g とを仕込み、80℃ で攪拌しながら系内を窒素置換した。これに式 (6) :



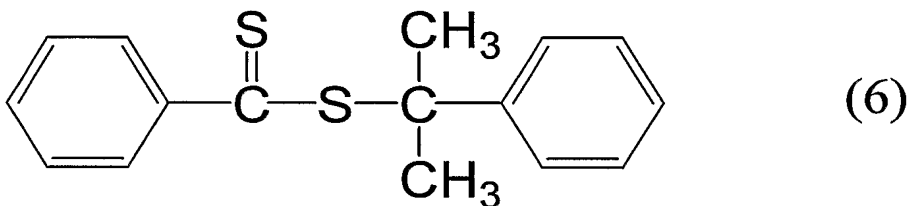
で示される化合物 217 mg を、アクリロニトリル 1.6 g に溶解させて添加し、20 分後に 4, 4'-アゾビス (4-シアノ吉草酸) 185 mg を蒸留水 5 g と共に添加した。80℃ で 20 分間攪拌した後、滴下ろうとからアクリロニトリル 9.3 g を 50 分間かけて滴下した。滴下終了後、80℃ で 3 時間攪拌し、サンプリングしてゲル浸透クロマトグラフィー分析を行うことにより、ポリアクリロニトリル ($M_w = 18100$ 、 $M_n = 12700$ 、 $M_w/M_n = 1.42$) の生成を確認した。

続いて、滴下ろうとからアクリル酸 n-ブチル 10.0 g とアクリル酸エチル 7.8 g との混合液を、1 時間かけて滴下した。80℃ で 5 時間攪拌し、乳化液を得た。これをサンプリングし、末端にチオカルボニルチオ基を有するアクリロニトリル—(アクリル酸 n-ブチル/アクリル酸エチル) ジブロック共重合体 ($M_w = 48500$ 、 $M_n = 31600$ 、 $M_w/M_n = 1.53$) の生成を確認した。

この乳化液に、ジエチルアミン 20 g を添加して、60℃で5時間攪拌した。塩析、ろ過、洗浄、および乾燥を行ない、ポリマーを得た。このポリマーは、末端にメルカプト基を有するアクリロニトリル-（アクリル酸 n-ブチル/アクリル酸エチル）ジブロック共重合体（ $M_w = 48700$ 、 $M_n = 31300$ 、 $M_w/M_n = 1.56$ ）であることを確認した。

(実施例 4：末端にメルカプチド基を有する（アクリロニトリル／メタクリル酸メチル）－（アクリル酸 n－ブチル／アクリル酸 2－ヒドロキシエチル）ジブロック共重合体の合成）

攪拌機、溫度計、窒素ガス導入管、滴下ろうと、および還流冷却管を備えた 1 L 反応器に、ドデシルスルホン酸ナトリウム 200 mg と蒸留水 200 g とを入れ、80℃で加熱攪拌しながら系内を窒素置換した。これに式(6)：



で示される化合物 6 5 1 m g を、メタクリル酸メチル 5 . 0 g に溶解させて添加した。2 0 分後に 4 , 4 ' - アゾビス (4 - シアノ吉草酸) 5 0 0 m g を、蒸留水 1 2 g と共に添加した。8 0 ° C で 3 0 分間攪拌した後、滴下ろうとからアクリロニトリル 1 8 . 6 g とメタクリル酸メチル 6 . 8 g の混合溶液を、1 時間かけて滴下し、8 0 ° C で 6 時間攪拌した。これをサンプリングし、末端にチオカルボニルチオ基を有するアクリロニトリル / メタクリル酸メチル ランダム共重合体の生成を確認した。

続いて、4, 4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸) 200 mg を添加し、滴下ろうとから、アクリル酸 n-ブチル 50.0 g とアクリル酸 2-ヒドロキシエチル 18.6 g との混合液を、3 時間かけて滴下した。80℃で 5 時間攪拌し、得られた乳化液をサンプリングして、末端にチオカルボニルチオ基を有する(アクリロニトリル/メタクリル酸メチル) - (アクリル酸 n-ブチル/アクリル酸 2-ヒドロキシエチル) ジブロック共重合体の生成を確認した。この乳化液を塩析

し、ろ過、洗浄、および乾燥することによりジブロック共重合体を得た。

こうして得られた、ジブロック共重合体 30 g を、脱水トルエン 100 mL に溶解し、ナトリウムメチラート 4 g を添加し、50℃で2時間攪拌し、末端にメルカプト基を有する（アクリロニトリル／メタクリル酸メチル）－（アクリル酸 n－ブチル／アクリル酸 2－ヒドロキシエチル）ジブロック共重合体のトルエン溶液を得た。この溶液を一部サンプリングして加水分解処理した後、ヘキサンに注いで共重合体を析出させて単離し、¹H NMR 分析、および GPC 分析を行い、末端にメルカプト基を有する（アクリロニトリル／メタクリル酸メチル）－（アクリル酸 n－ブチル／アクリル酸 2－ヒドロキシエチル）ジブロック共重合体（M_w = 52100、M_n = 35200、M_w/M_n = 1.48）を確認した。

（実施例 5：アクリロニトリル－アクリル酸 n－ブチル－アクリロニトリルトリブロック共重合体の合成）

実施例 1 で合成した、末端にメルカプト基を有するアクリロニトリル－アクリル酸 n－ブチル ジブロック共重合体 100 重量部に対し、トルエン 150 重量部、二酸化鉛 0.5 重量部を添加し、よく混合した後、シート状の型枠に入れ、空気雰囲気下にて 80℃で15時間乾燥させた。得られたシート状の重合体の¹H NMR 分析、IR 分析、およびゲル浸透クロマトグラフィー分析より、このシートを形成する重合体は、主鎖中にジスルフィド結合を有する、アクリロニトリル－アクリル酸 n－ブチル－アクリロニトリル トリブロック共重合体（M_w = 101600、M_n = 67300、M_w/M_n = 1.51）であることを確認した。

（実施例 6：アクリロニトリル－アクリル酸 n－ブチル－アクリロニトリルトリブロック共重合体の合成）

実施例 1 で合成した、末端にメルカプト基を有するアクリロニトリル－アクリル酸 n－ブチル ジブロック共重合体 100 重量部に対し、脱水トルエン 200 重量部、ヘキサメチレンジイソシアナート 0.24 重量部、およびジブチルスズビスイソオクチルチオグリコレート 0.001 重量部を添加し、80℃で10時

間攪拌した。溶媒を留去し、得られた重合体の¹H NMR分析、IR分析、およびゲル浸透クロマトグラフィー分析より、主鎖中にチオウレタン結合を有する、アクリロニトリル-アクリル酸n-ブチル-アクリロニトリル トリブロック共重合体 ($M_w = 99700$ 、 $M_n = 66500$ 、 $M_w/M_n = 1.50$) であることを確認した。

(実施例7：メタクリロニトリル-アクリル酸n-ブチル-メタクリロニトリル トリブロック共重合体の合成)

実施例2で合成した、末端にメルカプト基を有するメタクリロニトリル-アクリル酸n-ブチル ジブロック共重合体100重量部に対し、二酸化カルシウム1重量部を添加し、100℃でロール混練してシート状とし、さらに100℃で5時間加熱し、室温で3日間養生した。得られたシート状の重合体の¹H NMR分析、IR分析、およびゲル浸透クロマトグラフィー分析より、主鎖中にジスルフィド結合を有する、メタクリロニトリル-アクリル酸n-ブチル-メタクリロニトリル トリブロック共重合体 ($M_w = 102700$ 、 $M_n = 71400$ 、 $M_w/M_n = 1.44$) であることを確認した。

(実施例8：メタクリロニトリル-アクリル酸n-ブチル-メタクリロニトリル トリブロック共重合体の合成)

実施例2で合成した、末端にメルカプト基を有するメタクリロニトリル-アクリル酸n-ブチル ジブロック共重合体100重量部に対し、脱水トルエン100重量部、イソホロンジイソシアナート0.31重量部、およびジブチルスズビスアセチルアセトナート0.001重量部を添加し、80℃で8時間攪拌した後、トルエンを留去した。得られた重合体の¹H NMR分析、IR分析、およびゲル浸透クロマトグラフィー分析より、主鎖中にチオウレタン結合を有する、メタクリロニトリル-アクリル酸n-ブチル-メタクリロニトリル トリブロック共重合体 ($M_w = 98500$ 、 $M_n = 69900$ 、 $M_w/M_n = 1.41$) であることを確認した。

(実施例9：アクリロニトリル- (アクリル酸n-ブチル-アクリル酸エチル)-アクリロニトリル トリブロック共重合体の合成)

実施例 3 で合成した、末端にメルカプト基を有するアクリロニトリル—（アクリル酸 *n*—ブチル／アクリル酸エチル）ジブロック共重合体 100 重量部に対し、トルエン 200 重量部を添加し、空気を吹き込みながら 90℃で 18 時間撹拌した。トルエンを留去し、得られた重合体の ^1H NMR 分析、IR 分析、およびゲル浸透クロマトグラフィー分析より、主鎖中にジスルフィド結合を有する、アクリロニトリル—（アクリル酸 *n*—ブチル／アクリル酸エチル）—アクリロニトリル—トリブロック共重合体 ($M_w = 102400$ 、 $M_n = 61100$ 、 $M_w/M_n = 1.68$) であることを確認した。

（実施例 10：アクリロニトリル—（アクリル酸 *n*—ブチル／アクリル酸エチル）—アクリロニトリル—トリブロック共重合体の合成）

実施例 3 で合成した、末端にメルカプト基を有するアクリロニトリル—（アクリル酸 *n*—ブチル／アクリル酸エチル）ジブロック共重合体 100 重量部に対し、トルエン 200 重量部、ジフェニルメタンジイソシアナート 0.4 重量部を添加し、100℃で 8 時間撹拌した。トルエンを留去し、得られた重合体の ^1H NMR 分析、IR 分析、およびゲル浸透クロマトグラフィー分析より、主鎖中にチオウレタン結合を有する、アクリロニトリル—（アクリル酸 *n*—ブチル／アクリル酸エチル）—アクリロニトリル—トリブロック共重合体 ($M_w = 100700$ 、 $M_n = 60900$ 、 $M_w/M_n = 1.65$) であることを確認した。

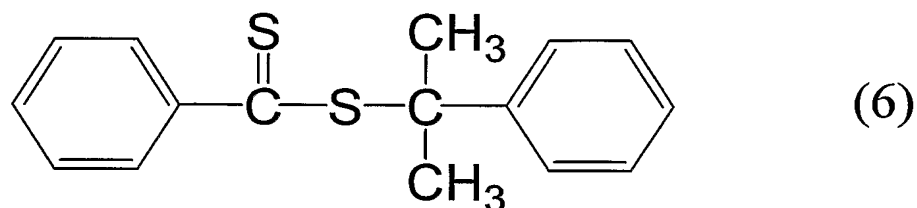
（実施例 11：アクリロニトリル／メタクリル酸メチル）—（アクリル酸 *n*—ブチル／アクリル酸 2—ヒドロキシエチル）—（アクリロニトリル／メタクリル酸メチル）トリブロック共重合体の合成）

実施例 4 で合成した、（アクリロニトリル／メタクリル酸メチル）—（アクリル酸 *n*—ブチル／アクリル酸 2—ヒドロキシエチル）ジブロック共重合体のトルエン溶液（重合体換算で 100 重量部）に対し、1, 2—ジクロロエタン 0.14 重量部を添加し、80℃で 20 時間撹拌した。得られたトルエン溶液を水洗、乾燥、溶媒留去し、得られた重合体の ^1H NMR 分析、および GPC 分析を行い、スルフィド結合を有する（アクリロニトリル／メタクリル酸メチル）—（アクリル酸 *n*—ブチル／アクリル酸 2—ヒドロキシエチル）—（アクリロニトリル

／メタクリル酸メチル) トリブロック共重合体 ($M_w = 101700$ 、 $M_n = 65100$ 、 $M_w/M_n = 1.56$) であることを確認した。

(実施例 12 : 末端にメルカプト基を有するアクリロニトリル-アクリル酸 *n*-ブチルジブロック共重合体の合成)

攪拌機、温度計、窒素ガス導入管、滴下ろうと、および還流冷却管を備えた 2 L 反応器に、蒸留水 490 g、非イオン系乳化剤としてポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル 20 g、および乳化助剤としてヘキサデカン 2 g を入れ、80 °C に加熱攪拌しながら系内を窒素置換した。これにアクリロニトリル 8.9 g と、式 (6) :



で示される化合物 1.1 g との混合溶液を反応器に仕込み、70 °C で 30 分間攪拌した。次に、4, 4'-アソビス (4-シアノ吉草酸) 0.92 g を蒸留水 25 g と共に反応器に入れ、70 °C で 1 時間攪拌した時点で、アクリロニトリル 45 g を滴下ろうとから 1 時間かけて滴下した。滴下終了と同時に 80 °C に昇温し、5 時間攪拌した時点でサンプリングし、ゲル浸透クロマトグラフィー分析より、ポリアクリロニトリル ($M_w = 13000$ 、 $M_n = 10000$ 、 $M_w/M_n = 1.30$) の生成を確認した。

続いてアクリル酸 *n*-ブチル 20 g を添加し、4, 4'-アソビス (4-シアノ吉草酸) 0.25 g を蒸留水 5 g と共に添加した。80 °C で 1 時間攪拌した後、アクリル酸 *n*-ブチル 80 g を滴下ろうとから 2 時間かけて滴下した。滴下終了後、80 °C で 6 時間攪拌し、室温まで冷却した。塩析、ろ過、洗浄、および乾燥により、アクリロニトリル-アクリル酸 *n*-ブチル ジブロック共重合体 ($M_w = 47500$ 、 $M_n = 34000$ 、 $M_w/M_n = 1.40$) の生成を確認した。

このようにして得られたジブロック共重合体 50 g を、トルエン 200 mL に溶解させ、ジエチルアミン 20 g を添加して 50 °C で 8 時間攪拌した。反応溶液

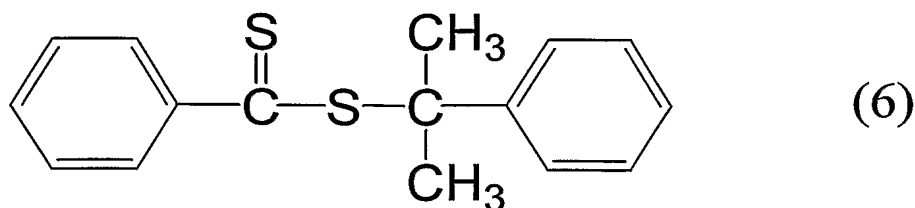
をシリカゲルカラムで精製した後、トルエンを留去し、 ^1H NMR分析およびIR分析により、末端のチオカルボニルチオ基が定量的にメルカプト基に変換されたことを確認した。

(実施例13：アクリロニトリル-アクリル酸n-ブチル-アクリロニトリルトリブロック共重合体の合成)

実施例12で合成した、末端にメルカプト基を有するアクリロニトリル-アクリル酸n-ブチルジブロック共重合体100重量部に対し、トルエン100重量部、ジメチルホルムアミド50重量部、および二酸化鉛0.5重量部を添加し、よく混合した。これをシート状の型枠に入れて、空気雰囲気中で80℃で5時間加熱した後、80℃で減圧脱気して溶媒を除去し、さらに空気雰囲気中で80℃で10時間加熱した。こうして得られたシート状重合体の ^1H NMR分析、IR分析、およびゲル浸透クロマトグラフィー分析より、このシートを形成する重合体は、主鎖中にジスルフィド結合を有する、アクリロニトリル-アクリル酸n-ブチル-アクリロニトリルトリブロック共重合体 ($M_w = 99900$ 、 $M_n = 66500$ 、 $M_w/M_n = 1.50$) であることを確認した。

(製造例1：メルカプト基を末端に有するポリアクリロニトリルの合成)

攪拌機、温度計、窒素ガス導入管、滴下ろうと、および還流冷却管を備えた2L反応器に、蒸留水490gとドデシル硫酸ナトリウム0.56gとを入れ、80℃に加熱攪拌しながら系内を窒素置換した。アクリロニトリル8.8gと、式(6)：

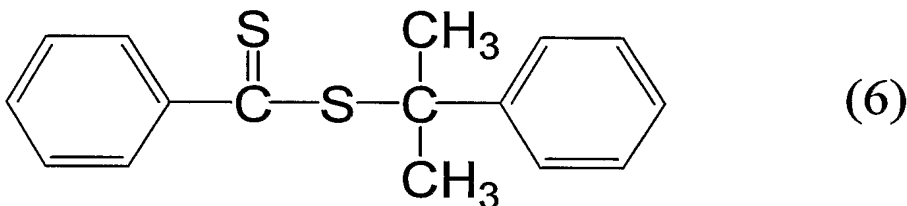


で示される、2-(2-フェニルプロピル)ジチオベンゾエート1.09gとの混合溶液を反応器内に入れ、窒素気流下、80℃で15分間加熱攪拌した。次いで、4,4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)0.93gを蒸留水25gと共に反応器に入れた。80℃で1時間攪拌した後、滴下ろうとからアクリロニトリル

45. 0 g を2時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに80℃で5時間攪拌した。得られた乳化液を30℃まで冷却し、モノエチルアミン30 g を添加して、30℃で10時間攪拌した。この乳化液を塩析し、ろ過、洗浄することにより、 $M_w = 13400$ 、 $M_n = 10800$ 、 $M_w/M_n = 1.24$ の、片末端にメルカプト基を有するポリアクリロニトリルを得た。

(製造例2：メルカプト基を末端に有するアクリロニトリル-メタクリル酸メチル ランダム共重合体の合成)

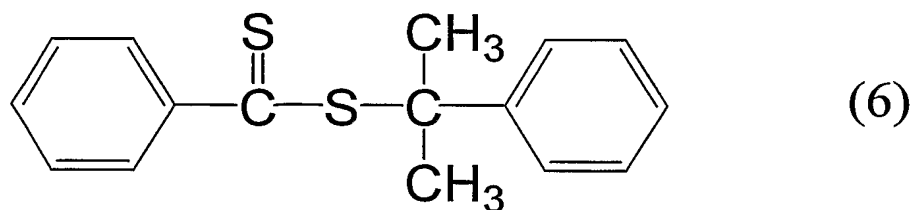
攪拌機、温度計、窒素ガス導入管、滴下ろうと、および還流冷却管を備えた1 L 反応器に、ドデシルスルホン酸ナトリウム200 mg と蒸留水200 g とを入れ、80℃で加熱攪拌しながら系内を窒素置換した。式(6)：



で示される、2-(2-フェニルプロピル) ジチオベンゾエート651 mg を、アクリロニトリル18.6 g とメタクリル酸メチル11.8 g との混合溶液に溶解させ、滴下ろうとから一度に添加した。20分後に、4,4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)500 mg を、蒸留水12 g と共に添加した。80℃で4時間攪拌した後、30℃まで冷却し、モノエチルアミン10 g を添加して、30℃で10時間攪拌した。得られた乳化液を塩析し、ろ過、洗浄することにより、 $M_w = 11100$ 、 $M_n = 9700$ 、 $M_w/M_n = 1.14$ の、片末端にメルカプト基を有するアクリロニトリル-メタクリル酸メチル ランダム共重合体を得た。

(製造例3：片末端にメルカプト基を有するポリアクリル酸n-ブチルの合成)

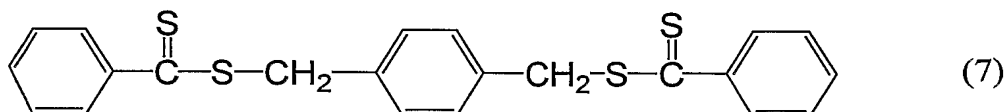
攪拌機、温度計、窒素ガス導入管、滴下ろうと、および還流冷却管を備えた2 L 反応器に、ドデシル硫酸ナトリウム0.56 g と蒸留水490 g とを入れ、80℃に加熱攪拌しながら系内を窒素置換した。式(6)：



で示される、2-（2-フェニルプロピル）ジチオベンゾエート1.09 gを、
 アクリル酸n-ブチル16.5 gに溶解させ、滴下ろうとから一度に添加した。
 20分後に、4,4'-アゾビス（4-シアノ吉草酸）0.93 gを、蒸留水2
 5 gと共に添加した。80℃で30分間攪拌した後、滴下ろうとからアクリル酸
 n-ブチル100 gを2時間かけて滴下した。80℃でさらに5時間攪拌した後、
 30℃まで冷却し、モノエチルアミン30 gを添加して、30℃で10時間攪拌
 した。得られた乳化液を塩析し、ろ過、洗浄することにより、 $M_w=38900$ 、
 $M_n=30900$ 、 $M_w/M_n=1.26$ の、片末端にメルカプト基を有するポ
 リアクリル酸n-ブチルを得た。

（製造例4：両末端にメルカプト基を有するポリアクリル酸n-ブチルの合成）

攪拌機、温度計、窒素ガス導入管、および還流冷却管を備えた1 L反応器に、
 アクリル酸n-ブチル181 g、1,1'-アゾビス（1-シクロヘキサンカル
 ボニトリル）40 mg、式（7）：



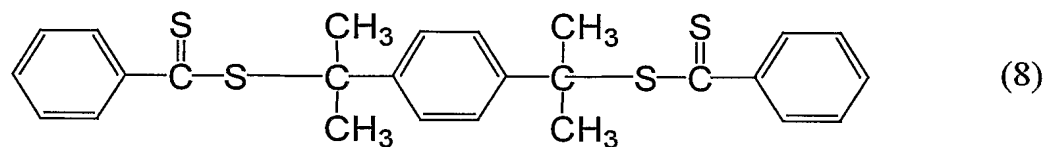
で示される1,4-ビス（チオベンゾイルチオメチル）ベンゼン635 mg、お
 よびトルエン300 mLを入れ、系内を窒素置換した。反応液を攪拌しながら9
 0℃で5時間加熱した。サンプリングしてGPC分析を行い、 $M_w=77000$ 、
 $M_n=56900$ 、 $M_w/M_n=1.35$ の重合体の生成を確認した。 1H N
 MR測定を行い、チオカルボニルチオ基がポリアクリル酸n-ブチルの両末端に
 導入されており、導入率は両末端基準で93%であることを確認した。アクリル
 酸n-ブチルの反応率は、55%であった。

こうして得られた両末端にチオカルボニルチオ基を有するポリアクリル酸n-

ブチルのトルエン溶液に、モノエチルアミン 30 g を添加して 30 °C で 5 時間攪拌した。サンプリングして ^1H NMR 測定を行い、メルカプト基を両末端に有するポリアクリル酸 *n*-ブチルの生成を確認した。メルカプト基の導入率は両末端基準で 90 % であった。

(製造例 5 : 両末端にメルカプト基を有するアクリル酸 *n*-ブチル-アクリル酸 2-メトキシエチル ランダム共重合体の合成)

攪拌機、温度計、窒素ガス導入管、還流冷却管、および滴下ろうとを備えた 1 L 反応器に、ドデシルスルホン酸ナトリウム 410 mg と、蒸留水 400 g とを入れ、80 °C に加熱攪拌しながら窒素置換した。式 (8) :

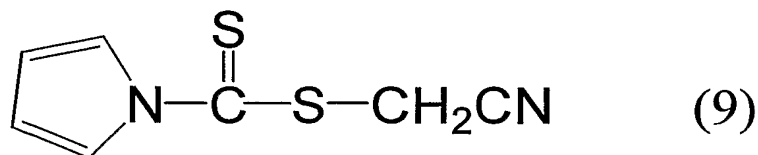


で示される化合物 23.34 g を、アクリル酸 *n*-ブチル 50 g に溶解させて添加し、80 °C で 20 分間、窒素気流下で攪拌した。次いで、4, 4'-アゾビス (4-シアノ吉草酸) 7.0 g を蒸留水 25 g と共に添加した。80 °C で 30 分攪拌した時点で、滴下ろうとからアクリル酸 *n*-ブチル 100 g とアクリル酸 2-メトキシエチル 50 g との混合溶液を、1 時間 30 分かけて滴下した。さらに 80 °C で 4 時間攪拌した後、得られた乳化液を室温まで冷却した。塩析、ろ過、洗浄により、両末端にチオカルボニルチオ基を有する、アクリル酸 *n*-ブチル-アクリル酸 2-メトキシエチル ランダム共重合体を得た。GPC 分析、および ^1H NMR 分析より、この重合体は $M_w = 4320$ 、 $M_n = 3970$ 、 $M_w/M_n = 1.09$ であり、チオカルボニルチオ基の導入率は、両末端基準で 97 % であることを確認した。

このチオカルボニルチオ基を両末端に有する重合体 180 g を、トルエン 200 mL に溶解し、モノエチルアミン 20 g を加えて 5 °C で 10 時間攪拌した。過剰のモノエチルアミンとトルエンとを留去することにより、メルカプト基を両末端に有するアクリル酸 *n*-ブチル-アクリル酸 2-メトキシエチル ランダム共重合体を得た。

(製造例 6 : 末端にメルカプト基を有するポリ塩化ビニルの合成)

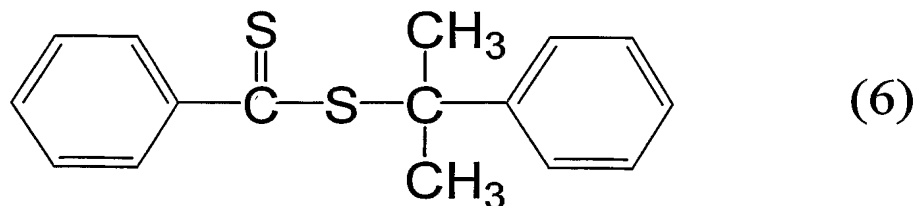
300 L ステンレス製オートクレーブ中に、イオン交換水 130 kg、塩化ビニル単量体 100 kg、2, 2'-アゾビスイソブチルバレロニトリル 500 g、ラウリル硫酸ナトリウム 400 g、および式 (9) :



で示される化合物 110 g を仕込んだ。ホモジナイザーを用いて 90 分間均一化処理した後、50℃で重合を実施した。反応器内圧が 50℃における塩化ビニル単量体の飽和蒸気圧よりも 1 kg/cm² 低くなった時点で、未反応単量体を反応器外へ留去し、塩化ビニル重合体ラテックスを得た。過剰の塩化ビニルを除去した後、20℃で 5 kg/cm² となるようにアンモニアを充填し、50℃で 5 時間攪拌した。この乳化液を噴霧乾燥し、末端にメルカプト基を有するポリ塩化ビニル (Mw = 61000、Mn = 41000、Mw/Mn = 1.49) を得た。

(製造例 7 : 末端にメルカプト基を有するポリアクリロニトリルの合成)

攪拌機、温度計、窒素ガス導入管、滴下ろうと、および還流冷却管を備えた 2 L 反応器に、蒸留水 490 g、非イオン系乳化剤としてポリエチレングリコールノニルフェニルエーテル 20 g、および乳化助剤としてヘキサデカン 2 g を入れ、80℃に加熱攪拌しながら系内を窒素置換した。これにアクリロニトリル 8.9 g と、式 (6) :



で示される化合物 1.1 g との混合溶液を反応器に仕込み、70℃で 30 分間攪拌した。次に、4, 4'-アゾビス (4-シアノ吉草酸) 0.92 g を蒸留水 25 g と共に反応器に入れ、70℃で 1 時間攪拌した時点で、アクリロニトリル 4

5 g を滴下ろうとから 1 時間かけて滴下した。滴下終了と同時に 80℃ に昇温し、6 時間攪拌してから室温まで冷却し、乳化液を得た。この乳化液を乾燥後、アセトンで洗浄し、さらにジメチルホルムアミド・アセトンで再沈殿することにより、ポリアクリロニトリルを得た。ゲル浸透クロマトグラフィー分析より、 $M_w = 13100$ 、 $M_n = 9800$ 、 $M_w/M_n = 1.34$ であることを確認した。

このポリアクリロニトリル 30 g をジメチルホルムアミド 300 mL に溶解し、ジエチルアミン 8 g を添加して 50℃ で 10 時間攪拌した。反応溶液を濃縮し、メタノールで再沈殿することにより、末端にメルカプト基を有するポリアクリロニトリルを得た。NMR 分析より、メルカプト基の導入率は片末端基準で 91% であった。

(実施例 14 : アクリロニトリル・アクリル酸 n-ブチル ジブロック共重合体の合成)

製造例 1 で合成した、末端にメルカプト基を有するポリアクリロニトリル 100 重量部に対し、製造例 3 で合成したポリアクリル酸 n-ブチル 286 重量部、トルエン 300 重量部、および二酸化鉛 0.5 重量部を添加し、空気雰囲気、80℃ で 10 時間攪拌した。 ^1H NMR 分析の結果、ジスルフィド結合を介してカップリングした、アクリロニトリル・アクリル酸 n-ブチル ジブロック共重合体の生成を確認した。GPC 分析の結果、 $M_w = 61400$ 、 $M_n = 45400$ 、 $M_w/M_n = 1.35$ であることを確認した。

(実施例 15 : アクリロニトリル・アクリル酸 n-ブチル・アクリロニトリルトリブロック共重合体の合成)

製造例 4 で合成した、両末端にメルカプト基を有するポリアクリル酸 n-ブチル 100 重量部に対し、窒素雰囲気、脱水トルエン 300 重量部、イソホロンジイソシアナート 0.70 重量部、ジブチルスズビスイソオクチルチオグリコレート 0.05 重量部を添加し、80℃ で 8 時間攪拌し、両末端にイソシアナト基を有するポリアクリル酸 n-ブチルを合成した。ここに、製造例 1 で合成した、末端にメルカプト基を有するポリアクリロニトリル 34 重量部を添加し、80℃ で 16 時間攪拌した。 ^1H NMR、および GPC 分析より、アクリロニトリル

ーアクリル酸 *n*-ブチル-アクリロニトリル トリブロック共重合体 ($M_w = 127000$ 、 $M_n = 84500$ 、 $M_w/M_n = 1.50$) の生成を確認した。

(実施例 16 : アクリロニトリル- (アクリル酸 *n*-ブチル/アクリル酸 2-メトキシエチル) -アクリロニトリル トリブロック共重合体の合成)

製造例 5 で合成した、両末端にメルカプト基を有するアクリル酸 *n*-ブチル/アクリル酸 2-メトキシエチル ランダム共重合体 100 重量部に対し、窒素雰囲気で、脱水トルエン 300 重量部、イソホロンジイソシアナート 7.24 重量部、およびジブチルスズビスイソオクチルチオグリコレート 0.05 重量部を添加し、80℃で10時間攪拌し、両末端にイソシアナト基を有するアクリル酸 *n*-ブチル/アクリル酸 2-メトキシエチル ランダム共重合体を合成した。ここに、製造例 1 で合成した、末端にメルカプト基を有するポリアクリロニトリル 176 重量部を添加し、80℃で16時間攪拌した。¹H NMR、および GPC 分析より、アクリロニトリル- (アクリル酸 *n*-ブチル/アクリル酸 2-メトキシエチル) -アクリロニトリル トリブロック共重合体 ($M_w = 76700$ 、 $M_n = 43600$ 、 $M_w/M_n = 1.76$) の生成を確認した。

(実施例 17 : アクリロニトリル-塩化ビニル ジブロック共重合体の合成)

製造例 1 で合成した、末端にメルカプト基を有するポリアクリロニトリル 100 重量部に対し、製造例 6 で合成した、末端にメルカプト基を有するポリ塩化ビニル 380 重量部、および二酸化鉛 1 重量部を添加し、2軸押出機 (入口温度 80℃、出口温度 160℃) を用いて熔融混練し、ストランド状に成形を行なった。得られたストランドをペレット状にカットし、80℃で30時間、空気雰囲気中で加熱乾燥させた。¹H NMR および GPC 分析より、アクリロニトリル-塩化ビニル ジブロック共重合体 ($M_w = 71100$ 、 $M_n = 49400$ 、 $M_w/M_n = 1.44$) であることを確認した。

(実施例 18 : (アクリロニトリル/メタクリル酸メチル) -アクリル酸 *n*-ブチルジブロック共重合体の合成)

製造例 2 で合成した、末端にメルカプト基を有するアクリロニトリル/メタクリル酸メチル ランダム共重合体 100 重量部に対し、窒素雰囲気中、脱水トル

エン 300 重量部、ヘキサメチレンジイソシアナート 5.78 重量部、およびジブチルスズビスイソオクチルチオグリコレート 0.05 重量部を添加し、80℃で10時間攪拌し、末端にイソシアナト基を有するアクリロニトリル／メタクリル酸メチル ランダム共重合体を得た。ここに、製造例3で合成した、末端にメルカプト基を有するポリアクリル酸 n-ブチル 105 重量部を添加し、窒素雰囲気、100℃で8時間攪拌した。¹H NMR、およびGPC分析より、(アクリロニトリル／メタクリル酸メチル)－アクリル酸 n-ブチル ジブロック共重合体 ($M_w = 62900$ 、 $M_n = 45200$ 、 $M_w/M_n = 1.39$) の生成を確認した。

(実施例19：(アクリロニトリル／メタクリル酸メチル)－アクリル酸 n-ブチルー (アクリロニトリル／メタクリル酸メチル) トリブロック共重合体の合成)

製造例4で合成した、両末端にメルカプト基を有するポリアクリル酸 n-ブチル 100 重量部に対し、窒素雰囲気、脱水トルエン 500 重量部、イソホロンジイソシアナート 0.70 重量部、およびジブチルスズビスイソオクチルチオグリコレート 0.05 重量部を添加し、80℃で8時間攪拌し、両末端にイソシアナト基を有するポリアクリル酸 n-ブチルを合成した。ここに、製造例2で合成した、末端にメルカプト基を有するアクリロニトリル／メタクリル酸メチル ジブロック共重合体 92 重量部を添加し、80℃で16時間攪拌した。¹H NMR、およびGPC分析より、(アクリロニトリル／メタクリル酸メチル)－アクリル酸 n-ブチルー (アクリロニトリル／メタクリル酸メチル) トリブロック共重合体 ($M_w = 122100$ 、 $M_n = 78900$ 、 $M_w/M_n = 1.55$) の生成を確認した。

(実施例20：(アクリロニトリル／メタクリル酸メチル)－(アクリル酸 n-ブチル／アクリル酸 2-メトキシエチル)－(アクリロニトリル／メタクリル酸メチル) トリブロック共重合体の合成)

製造例5で合成した、両末端にメルカプト基を有するアクリル酸 n-ブチル／アクリル酸 2-メトキシエチル ランダム共重合体 100 重量部に対し、窒素雰

雰囲気、脱水トルエン500重量部、イソホロンジイソシアナート7.22重量部、およびジブチルスズビスイソオクチルチオグリコレート0.05重量部を添加し、80℃で10時間攪拌し、両末端にイソシアナート基を有するアクリル酸n-ブチル/アクリル酸2-メトキシエチル ランダム共重合体を合成した。ここに、製造例2で合成した、末端にメルカプト基を有するアクリロニトリル/メタクリル酸メチル ランダム共重合体474重量部を添加し、80℃で15時間攪拌した。¹H NMR、およびGPC分析より、(アクリロニトリル/メタクリル酸メチル) - (アクリル酸n-ブチル/アクリル酸2-メトキシエチル) - (アクリロニトリル/メタクリル酸メチル) トリブロック共重合体 (Mw = 57700、Mn = 35500、Mw/Mn = 1.63) の生成を確認した。

(実施例21：(アクリロニトリル/メタクリル酸メチル) - 塩化ビニル ジブロック共重合体の合成)

製造例2で合成した、末端にメルカプト基を有するアクリロニトリル/メタクリル酸メチル ランダム共重合体100重量部に対し、製造例6で合成した末端にメルカプト基を有するポリ塩化ビニル141重量部、テトラヒドロフラン300重量部、および二酸化鉛0.5重量部を添加し、空気雰囲気、80℃で10時間攪拌した。¹H NMR分析の結果、ジスルフィド結合を介してカップリングした、(アクリロニトリル/メタクリル酸メチル) - 塩化ビニル ジブロック共重合体の生成を確認した。GPC分析の結果、Mw = 68200、Mn = 46200、Mw/Mn = 1.48であることを確認した。

(実施例22：アクリロニトリル-アクリル酸n-ブチル-アクリロニトリル トリブロック共重合体の合成)

製造例4で合成した、両末端にメルカプト基を有するポリアクリル酸n-ブチル100重量部に対し、窒素雰囲気、脱水トルエン300重量部、アリルイソシアナート0.5重量部、およびジブチルスズビスイソオクチルチオグリコレート0.02重量部を添加し、80℃で5時間攪拌した。シリカゲルカラム(50重量部)を通してジブチルスズビスイソオクチルチオグリコレートと過剰のアリルイソシアナートとを除去し、トルエンを留去することにより、両末端にチオウレ

タン結合を介してアリル基を有するポリアクリル酸n-ブチルを得た。NMR分析の結果、アリル基の導入率は両末端基準で89%であった。

一方、製造例7で合成したポリアクリロニトリル100重量部をジメチルホルムアミド300重量部に溶解し、3-イソシアナトプロピルジメチルシラン1.4重量部とジブチルスズビスアセチルアセトナート0.01重量部を添加し、80℃で6時間攪拌した。反応溶液を濃縮後、メタノールで再沈殿し、片末端にヒドロシリル基を有するポリアクリロニトリルを得た。NMR分析の結果、ヒドロシリル基の導入率は片末端基準で88%であった。

こうして得られた片末端にヒドロシリル基を有するポリアクリロニトリル100重量部と、上記片末端にアリル基を有するポリアクリル酸n-ブチル227重量部との混合物に、ジメチルホルムアミド300重量部を入れ、白金-1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体の3重量%キシレン溶液0.3重量部を添加した。80℃で8時間攪拌した後、ジメチルホルムアミドを留去し、トルエン200重量部を加えて不溶分を除去し、メタノール500重量部に注いで再沈殿することにより、アクリロニトリル-アクリル酸n-ブチル-アクリロニトリルトリブロック共重合体 ($M_w = 128800$ 、 $M_n = 73200$ 、 $M_w/M_n = 1.76$) を得た。

(比較製造例1：アクリロニトリル/アクリル酸n-ブチル ランダム共重合体の合成)

攪拌機、温度計、窒素ガス導入管、滴下ろうと、および還流冷却管を備えた2L反応器に、蒸留水600g、乳化剤としてドデシル硫酸ナトリウム0.71g、単量体としてアクリロニトリル70gとアクリル酸n-ブチル30gを入れ、80℃で加熱攪拌しながら系内を窒素置換した。ここに重合開始剤として4,4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)1.6gを蒸留水30gと共に添加し、反応を開始した。80℃で10時間攪拌し、単量体の転化率89%でアクリロニトリル/アクリル酸n-ブチル ランダム共重合体を得た。GPC測定の結果、 $M_w = 472000$ 、 $M_n = 214000$ 、 $M_w/M_n = 2.21$ であった。

(実施例23：ポリカーボネート系熱可塑性樹脂組成物)

熱可塑性樹脂としてポリカーボネート樹脂 レキサン 1 4 1 R-1 1 1 (日本ジーイープラスチック(株)製) 1 0 0 重量部、安定剤として I R G A N O X H P 2 2 1 5 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製) 0. 5 重量部、実施例 1 のブロック共重合体 6 重量部を配合し、二軸押出機 (3 2 mm、 $L/D=25.5$) を用いて 2 8 0 °C で押出混練し、ペレット化した。得られたペレットを 8 0 °C で 1 5 時間乾燥後、2 8 0 °C で射出成形し、物性評価用の成形体 (厚さ 1 / 4 インチ) を作成した。得られた成形体の 0 °C におけるアイゾット衝撃強度、および難燃性を評価した。結果を表 1 に示す。

なお、アイゾット衝撃強度は A S T M D 2 5 6 - 5 6 に記載の方法に準拠し、V ノッチ付試料を用い、 $n=5$ で測定した値の平均値を採用した。難燃性は U L - 9 4 規格に準拠して測定した。

(実施例 2 4 ~ 4 4)

実施例 2 3 において、実施例 1 のブロック共重合体の代わりに実施例 2 ~ 2 2 のブロック共重合体を使用して成形体を作成し、0 °C におけるアイゾット衝撃強度と難燃性を評価した。結果を表 1 に示す。

(比較例 1)

実施例 2 3 において、実施例 1 のブロック共重合体の代わりに比較製造例 1 のランダム共重合体を使用して成形体を作成し、0 °C におけるアイゾット衝撃強度と難燃性を評価した。結果を表 1 に示す。

(比較例 2)

実施例 2 3 において、実施例 1 のブロック共重合体を配合せずに成形体を作成し、0 °C におけるアイゾット衝撃強度と難燃性を評価した。結果を表 1 に示す。

【表 1】

例	配合物	アイゾット衝撃強度 (kJ/m ²)	難燃性
実施例23	実施例1	10.5	V-2
実施例24	実施例2	9.7	V-2
実施例25	実施例3	11.4	V-2
実施例26	実施例4	11.5	V-1
実施例27	実施例5	15.2	V-1
実施例28	実施例6	16.1	V-1
実施例29	実施例7	11.8	V-1
実施例30	実施例8	11.8	V-1
実施例31	実施例9	14.9	V-1
実施例32	実施例10	12.5	V-1
実施例33	実施例11	10.1	V-0
実施例34	実施例12	10.0	V-2
実施例35	実施例13	14.7	V-2
実施例36	実施例14	9.1	V-2
実施例37	実施例15	13.3	V-2
実施例38	実施例16	12.0	V-1
実施例39	実施例17	7.2	V-0
実施例40	実施例18	8.8	V-2
実施例41	実施例19	17.1	V-1
実施例42	実施例20	16.1	V-1
実施例43	実施例21	7.7	V-0
実施例44	実施例22	10.2	V-1
比較例1	比較製造例1	4.1	notV
比較例2	—	2.9	notV

表 1 より、本発明のブロック共重合体を配合した熱可塑性樹脂組成物は、低温での衝撃強度、および難燃性に優れることがわかる。

(実施例 4 5 : ポリエステル系熱可塑性樹脂組成物)

熱可塑性樹脂として、ポリブチレンテレフタレート樹脂 ジュラネックス 2002 (ポリプラスチック (株) 製) 80 重量部、フェノール系酸化防止剤としてトパノール CA ((株) リプレ製) 0.3 重量部、HALS としてアデカスタブ PEP-36 (旭電化工業 (株) 製) 0.3 重量部、および実施例 1 のブロック共重合体 20 重量部を配合し、二軸押出機 (32 mm、L/D=25.5) を用いて 245℃ で押出混練し、ペレット化した。得られたペレットを 80℃ で 15 時間乾燥後、250℃ で射出成形し、物性評価用の成形体 (厚さ 1/4 インチ)

を作成した。得られた成形体の 0℃におけるアイゾット衝撃強度を評価した。結果を表 2 に示す。

(実施例 4 6 ～ 6 6)

実施例 4 5 において、実施例 1 のブロック共重合体の代わりに実施例 2 ～ 2 2 のブロック共重合体を使用して成形体を作成し、0℃におけるアイゾット衝撃強度を評価した。結果を表 2 に示す。

(比較例 3)

実施例 4 5 において、実施例 1 のブロック共重合体の代わりに比較製造例 1 のランダム共重合体を使用して成形体を作成し、0℃におけるアイゾット衝撃強度を評価した。結果を表 2 に示す。

(比較例 4)

実施例 4 5 において、実施例 1 のブロック共重合体を配合せずに成形体を作成し、0℃におけるアイゾット衝撃強度を評価した。結果を表 2 に示す。

【表 2】

例	配合物	アイゾット衝撃強度 (kJ/m ²)
実施例45	実施例1	9.6
実施例46	実施例2	8.5
実施例47	実施例3	9.3
実施例48	実施例4	10.1
実施例49	実施例5	11.5
実施例50	実施例6	11.8
実施例51	実施例7	10.1
実施例52	実施例8	9.1
実施例53	実施例9	12.5
実施例54	実施例10	10.9
実施例55	実施例11	9.1
実施例56	実施例12	8.3
実施例57	実施例13	11.1
実施例58	実施例14	9.0
実施例59	実施例15	10.8
実施例60	実施例16	10.7
実施例61	実施例17	8.1
実施例62	実施例18	8.3
実施例63	実施例19	13.2
実施例64	実施例20	13.7
実施例65	実施例21	7.8
実施例66	実施例22	9.3
比較例3	比較製造例1	3.1
比較例4	—	2.8

表 2 より、本発明のブロック共重合体を配合した熱可塑性樹脂組成物は、低温での衝撃強度に優れることがわかる。

(実施例 6 7 : エラストマー組成物)

アクリルゴム AR 4 2 W (日本ゼオン (株) 製) 1 0 0 重量部、実施例 1 のブロック共重合体 1 0 0 重量部を配合し、ラボプラストミルで 1 9 0 °C で熔融混練した。3 分後に架橋剤として安息香酸アンモニウムを 3 重量部添加し、さらにラボプラストミルで 1 9 0 °C で熔融混練した。得られたブロック状サンプルを 1 9 0 °C で熱プレス成形し、厚さ 2 mm の物性評価用の成形体を作成した。これをさらに 1 5 0 °C で 2 時間加熱することにより架橋させた。これらの成形体について、0 °C における引張破断強度と引張破断時伸び、および耐油性を評価した。結

果を表 3 に示す。

なお、引張破断強度と引張破断時伸びは、J I S K 6 2 5 1 に準拠して 0℃ で測定した。耐油性は、J I S C 2 3 2 に準拠して、成形体を 7 0℃ のトランスオイル B 中に 4 時間浸漬し、重量変化率から求めた。

(実施例 6 8 ～ 8 8)

実施例 6 7 において、実施例 1 のブロック共重合体の代わりに実施例 2 ～ 2 2 のブロック共重合体を使用して成形体を作成し、0℃における引張破断強度と引張破断時伸び、および耐油性を評価した。結果を表 3 に示す。

(比較例 5)

実施例 6 7 において、実施例 1 のブロック共重合体の代わりに比較製造例 1 のランダム共重合体を使用して成形体を作成し、0℃における引張破断強度と引張破断時伸び、および耐油性を評価した。結果を表 3 に示す。

(比較例 6)

実施例 6 7 において、実施例 1 のブロック共重合体を配合せずに成形体を作成し、0℃における引張破断強度と引張破断時伸び、および耐油性を評価した。結果を表 3 に示す。

【表 3】

例	配合物	引張破断強度 (MPa)	引張破断時伸び (%)	耐油性 (%)
実施例67	実施例1	4.1	340	11
実施例68	実施例2	5.2	310	9
実施例69	実施例3	4.8	300	7
実施例70	実施例4	3.5	420	4
実施例71	実施例5	7.1	220	12
実施例72	実施例6	6.6	230	11
実施例73	実施例7	5.9	280	10
実施例74	実施例8	4.5	270	10
実施例75	実施例9	6.0	240	6
実施例76	実施例10	6.9	250	7
実施例77	実施例11	8.1	200	4
実施例78	実施例12	4.0	300	13
実施例79	実施例13	5.0	270	14
実施例80	実施例14	3.7	360	14
実施例81	実施例15	4.2	350	13
実施例82	実施例16	4.5	330	11
実施例83	実施例17	3.0	470	8
実施例84	実施例18	3.9	370	15
実施例85	実施例19	4.0	370	14
実施例86	実施例20	6.2	210	16
実施例87	実施例21	3.3	440	8
実施例88	実施例22	3.7	420	11
比較例5	比較製造例1	1.4	500	28
比較例6	—	1.6	490	21

表3より、本発明のブロック共重合体を配合したエラストマー組成物は、低温での強度、および耐油性に優れることがわかる。

産業上の利用可能性

本発明によれば、このように、耐熱性、耐候性、耐油性、難燃性、および耐寒性に優れた（メタ）アクリロニトリル系のブロック共重合体を得られる。このブロック共重合体は、水系重合により調製され得、精製工程を簡略化することも可能であるため、経済的に製造できる。このブロック共重合体を含む熱可塑性樹脂組成物およびエラストマー組成物は、フィルム、シート、テープ、ホース、チューブ、ガスケット、パッキン、グリップ、容器、各種成形体、シール材、制振材

料、粘着剤、接着剤、塗料、ポッティング材、繊維など、多くの用途に広く利用することが可能である。

請求の範囲

1. 以下の重合体ブロック（A）、および（B）を含有するブロック共重合体であって、該ブロック共重合体が、チオカルボニルチオ基を有する化合物の存在下に可逆的付加脱離連鎖移動重合法により、重合体ブロック（A）を形成し、次いで重合体ブロック（B）を形成することによって得られるブロック共重合体。

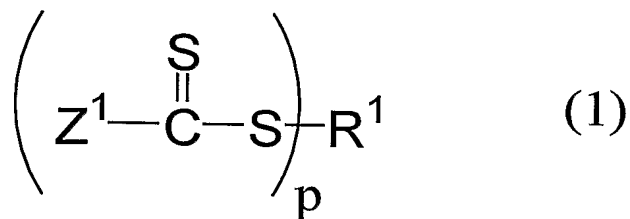
（A）アクリロニトリル、およびメタクリロニトリルより選択される少なくとも1種の単量体50～100重量%と、メタクリル酸エステル、スチレン、およびα-メチルスチレンから選択される少なくとも1種の単量体50～0重量%とを（共）重合させて得られる重合体ブロック。

（B）アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、酢酸ビニル、スチレン、α-メチルスチレン、ブタジエン、イソプレン、および塩化ビニルより選択される少なくとも1種の単量体を（共）重合させて得られる重合体ブロック。

2. 前記重合体ブロック（A）と重合体ブロック（B）とを、チオカルボニルチオ基を有する化合物の存在下に可逆的付加脱離連鎖移動重合法により、それぞれ別々に形成した後、カップリングさせて得られるブロック共重合体。

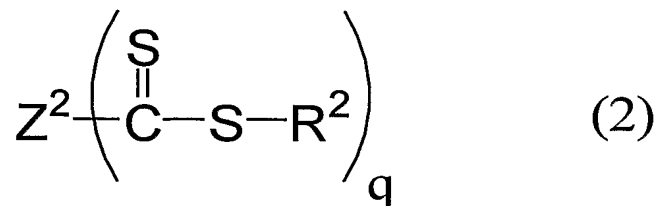
3. 請求項1記載のブロック共重合体をカップリングさせて得られるブロック共重合体。

4. 前記チオカルボニルチオ基を有する化合物が一般式（1）：



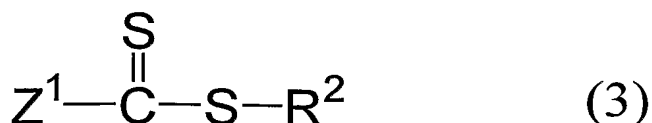
（式中、R¹は炭素数1以上のp価の有機基であり、該p価の有機基は、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、ハロゲン原子、ケイ素原子、リン原子、および金属原子のうちの少なくともひとつを含んでいてもよく、高分子量体であってもよく；Z¹は水素原子、ハロゲン原子、または炭素数1以上の1価の有機基であり、該1価の有機基は、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、ハロゲン原子、ケイ素原子、

およびリン原子のうちの少なくともひとつを含んでいてもよく、高分子量体であってもよく； Z^1 が複数個存在する場合には、それらは互いに同一でもよく、異なってもよく；そして p は1以上の整数である）で示される化合物、および一般式（2）：



（式中、 R^2 は炭素数1以上の1価の有機基であり、該1価の有機基は、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、ハロゲン原子、ケイ素原子、リン原子、および金属原子のうちの少なくともひとつを含んでいてもよく、高分子量体であってもよく； Z^2 は酸素原子（ $q = 2$ の場合）、硫黄原子（ $q = 2$ の場合）、窒素原子（ $q = 3$ の場合）、または炭素数1以上の q 価の有機基であり、該 q 価の有機基は、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、ハロゲン原子、ケイ素原子、およびリン原子のうちの少なくともひとつを含んでいてもよく、高分子量体であってもよく；2以上の R^2 は互いに同一でもよく、異なってもよく；そして q は2以上の整数である）で示される化合物から選択される少なくとも1種である、請求項1から3のいずれか1項に記載の、ブロック共重合体。

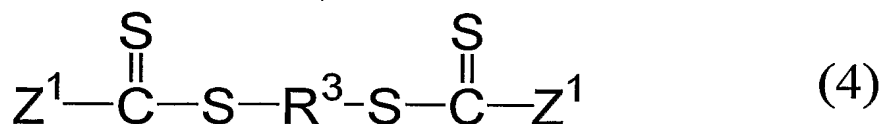
5. 前記チオカルボニルチオ基を有する化合物が一般式（3）：



（式中、 R^2 は炭素数1以上の1価の有機基であり、該1価の有機基は、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、ハロゲン原子、ケイ素原子、リン原子、および金属原子のうちの少なくともひとつを含んでいてもよく、高分子量体であってもよく； Z^1 は水素原子、ハロゲン原子、または炭素数1以上の1価の有機基であり、該1価の有機基は、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、ハロゲン原子、ケイ素原子、

およびリン原子のうちの少なくともひとつを含んでいてもよく、高分子量体であってもよい)で示される化合物である、請求項1から4のいずれかに記載の、ブロック共重合体。

6. 前記重合体(A)を得るための重合反応が、前記一般式(3)で示されるチオカルボニルチオ基を有する化合物の存在下で行われ、前記重合体(B)を得るための重合反応が、一般式(4)：



(式中、 R^3 は炭素数1以上の2価の有機基であり、該2価の有機基は、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、ハロゲン原子、ケイ素原子、リン原子、および金属原子のうちの少なくともひとつを含んでいてもよく、高分子量体であってもよく； Z^1 は水素原子、ハロゲン原子、または炭素数1以上の1価の有機基であり、該1価の有機基は、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、ハロゲン原子、ケイ素原子、およびリン原子のうちの少なくともひとつを含んでいてもよく、高分子量体であってもよく、2個の Z^1 は互いに同一でもよく、異なってもよい)で示されるチオカルボニルチオ基を有する化合物の存在下で行なわれる、請求項2に記載のブロック共重合体。

7. 前記重合体ブロック(B)の、ゲル浸透クロマトグラフィー分析で求めた分子量分布が、1.8以下である、請求項2または6のいずれか1項に記載の、ブロック共重合体。

8. 前記ブロック共重合体のチオカルボニルチオ基を、メルカプト基またはメルカプチド基に変換し、該メルカプト基または該メルカプチド基を利用した反応によりカップリングがなされる、請求項2、3、6、または7のいずれか1項に記載の、ブロック共重合体。

9. 前記チオカルボニルチオ基を有するブロック共重合体を、塩基、酸、および水素-窒素結合含有化合物から選択される少なくとも1種の化合物でなる処理剤

と反応させることにより、該重合体のチオカルボニルチオ基が、メルカプト基またはメルカプチド基に変換される、請求項 8 に記載の、ブロック共重合体。

10. 前記処理剤が、アンモニア、沸点 100℃以下の 1 級アミン化合物、沸点 100℃以下の 2 級アミン化合物、およびヒンダードアミン系光安定剤 (HALS) からなる群より選択される少なくとも 1 種の化合物である、請求項 9 に記載のブロック共重合体。

11. 前記カップリングが、酸化剤を用いてジスルフィド結合を形成させることにより行なわれる、請求項 8 から 10 のいずれかに記載の、ブロック共重合体。

12. 前記カップリングが、メルカプト基またはメルカプチド基との反応性を有し、該基と結合を形成することの可能な基を 1 分子中に 2 個以上有する化合物を用いて行われる、請求項 8 から 10 のいずれか 1 項に記載のブロック共重合体。

13. 前記カップリングが、一分子中に 2 つ以上のイソシアナト基を有する化合物を用いて行なわれる、請求項 12 に記載の、ブロック共重合体。

14. 前記カップリングが、メルカプト基またはメルカプチド基の部位に官能基を導入し、該官能基を利用することにより行われる、請求項 8 から 10 のいずれか 1 項に記載の、ブロック共重合体。

15. 前記カップリングが、架橋性シリル基、不飽和基、およびヒドロキシル基から選択される少なくとも 1 種である請求項 14 に記載のブロック共重合体。

16. 前記重合体ブロック (A) が、アクリロニトリルおよびメタクリロニトリルから選択される少なくとも 1 種の単量体 80～100 重量%と、メタクリル酸エステル、スチレン、および α -メチルスチレンから選択される少なくとも 1 種の単量体 20～0 重量%とを重合させることにより形成される、請求項 1 から 15 のいずれか 1 項に記載のブロック共重合体。

17. 前記重合体ブロック (A) が、アクリロニトリルおよびメタクリロニトリルから選択される少なくとも 1 種の単量体 100 重量%を重合させることにより形成される、請求項 16 に記載のブロック共重合体。

18. 前記重合体ブロック (B) が、アクリル酸エステルを重合させることにより形成される、請求項 1 から 17 のいずれか 1 項に記載のブロック共重合体。

19. 前記重合体ブロック (A) の、ゲル浸透クロマトグラフィー分析で求めた分子量分布が、1.8 以下である、請求項 1 から 18 のいずれか 1 項に記載の、ブロック共重合体。

20. 前記重合体ブロック (A)、および重合体ブロック (B) とでなるブロック共重合体の、ゲル浸透クロマトグラフィー分析で求めた分子量分布が、1.8 以下である、請求項 1 から 19 のいずれか 1 項に記載の、ブロック共重合体。

21. 前記重合体ブロック (A) のガラス転移温度が 50℃以上である、請求項 1 から 20 のいずれか 1 項に記載のブロック共重合体。

22. 前記重合体ブロック (B) のガラス転移温度が 30℃以下である、請求項 1 から 21 のいずれか 1 項に記載のブロック共重合体。

23. 熱可塑性樹脂と、請求項 1 から 22 のいずれか 1 項に記載のブロック共重合体とを含有する、熱可塑性樹脂組成物。

24. 合成ゴムと、請求項 1 から 22 のいずれか 1 項に記載のブロック共重合体とを含有する、エラストマー組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/06656

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C08F293/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C08F293/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	JP 2002-241568 A (Kaneka Corp.), 28 August, 2002 (28.08.02), Claims	1-24
A	JP 2000-154329 A (Kaneka Corp.), 06 June, 2000 (06.06.00), Claims (Family: none)	1-24

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
24 September, 2002 (24.09.02)

Date of mailing of the international search report
08 October, 2002 (08.10.02)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08F293/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08F293/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PA	JP 2002-241568 A(鐘淵化学工業株式会社) 2002. 08. 28, 特許請求の範囲	1-24
A	JP 2000-154329 A(鐘淵化学工業株式会社) 2000. 06. 06, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-24

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

24. 09. 02

国際調査報告の発送日

08.10.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中島 庸子



4 J

8 4 1 6

電話番号 03-3581-1101 内線 3455